PRACA
DOKTORSKA

Anna Śrębowata

Modyfikowane katalizatory palladowe w hydroodchlorowaniu związków organicznych

Praca doktorska wykonana w ramach
Międzynarodowych Studiów Doktoranckich
w Zakładzie Katalizy na Metalach
Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
pod kierunkiem naukowym
prof.dr hab.inż. Zbigniewa Karpińskiego

Warszawa 2006

„Ochrona przyrody to nie działanie z sentymentu do ładnych zjawisk i miłych stworzeń, to nie zachowywanie pamiątek po zamierzchłych epokach ewolucji. Ochrona przyrody jest po to, by "wrodzona ekonomia przyrody" nadal działała dla naszej korzyści i naszego bezpieczeństwa."

Tomasz Cofta

Pracę dedykuję moim Najbliższym.

Mojemu Promotorowi,
Panu prof.dr hab. inż. Zbigniewowi Karpińskiemu,
składam serdeczne podziękowania
za pomoc i troskliwą opiekę okazaną w trakcie
wykonywania niniejszej pracy.

Wszystkim Koleżankom i Kolegom
z Zakładu Katalizy na Metalach, a przede wszystkim
Panu dr Wojciechowi Juszczykowi
składam serdeczne podziękowania
za okazaną pomoc.

SPIS TREŚCI

SPIS RYSUNKÓW

SPIS TABEL

1. Wstęp

Zjawiska katalizy pełnią znaczącą rolę w procesach biochemicznych zachodzących w każdym żywym organizmie, a od wielu lat znajdują zastosowanie w wielu procesach przemysłowych. Kataliza znalazła zastosowanie między innymi w przemyśle spożywczym, naftowym, petrochemicznym, tworzyw sztucznych, a także w produkcji amoniaku, czy gazu syntezowego. W miarę upływu czasu stała się także niezastąpionym narzędziem służącym do usuwania niekorzystnych skutków produkcji przemysłowej. Rozwój cywilizacji, postępująca urbanizacja i rozwój przemysłu powodują, że do atmosfery, wód i gruntów trafia coraz większa ilość niebezpiecznych dla środowiska substancji chemicznych [1]. Wśród nich szczególną grupę stanowią halogenopochodne węglowodorów.

Jednym z głównych zanieczyszczeń atmosferycznych są z pozoru nieszkodliwe freony (połączenia chlorofluorowęglowe), kojarzone głównie z chłodnictwem i przemysłem kosmetycznym. Stabilność fizykochemiczna tych substancji, a przede wszystkim ich nietoksyczność zagwarantowała im olbrzymią popularność już na początku XX wieku. Nikt nie zdawał sobie wtedy sprawy, że freony mają destrukcyjny wpływ na warstwę ozonową. Po 40 latach powszechnego ich stosowania, w 1971 roku Lovelock [2] zwrócił uwagę na dyfuzję freonów z troposfery do stratosfery, a trzy lata później Molina i Rowland [3] w swojej pracy opisali negatywny wpływ freonów na warstwę ozonową. Freony zostały uznane za głównych winowajców powstawania dziury ozonowej [4,5], smogu i efektu cieplarnianego [6]. Okazało się także, że lotne związki chloroorganiczne bardzo często stanowią także bezpośrednie zagrożenie dla życia i zdrowia ludzkiego, a także fauny i flory.

W dzisiejszych czasach jednym z problemów do rozwiązania stało się zminimalizowanie emisji lotnych związków chloroorganicznych, ich bezpieczna utylizacja i transformacja w nietoksyczne połączenia. Z uwagi na wielką popularność i z reguły brak nietoksycznych zamienników chlorowcopochodnych węglowodorów, zabezpieczanie się przed ich szkodliwym wpływem musi przebiegać dwutorowo. Z jednej strony należy szukać sposobu utylizacji tych związków, które już trafiły i nadal trafiają do środowiska naturalnego, a z drugiej strony istotnym aspektem jest praca nad wdrożeniami przemysłowymi, dzięki którym toksyczne połączenia mogą być przeprowadzane w produkty o zastosowaniu praktycznym. Jednym ze sposobów utylizacji jest spalanie halogenopochodnych węglowodorów, lecz okazuje się ono mało atrakcyjne ze względu na wysokie zużycie energii

oraz fakt, że w trakcie tego procesu mogą powstać jeszcze bardziej toksyczne substancje – dioksyny [7]. Katalityczne utlenianie, choć nie wymaga wysokich temperatur i nie prowadzi do powstawania dioksyn [8], daje jako główne produkty : HCl, Cl_2, $COCl_2$, oraz CO_2 i CO, które emitowane w dużych ilościach do atmosfery przyczyniają się do zaburzenia naturalnego cyklu węglowego w przyrodzie, a przez to są główną przyczyną powstawania efektu cieplarnianego i zmiany warstwy ozonowej w stratosferze.

Atrakcyjną alternatywą dla wyżej wymienionych metod okazuje się katalityczne hydroodchlorowanie (HDC). Dzięki niemu możliwa jest zarówno bezpieczna utylizacja jak i przekształcenie chlorowcopochodnych węglowodorów w użyteczne, nietoksyczne połączenia. O jego niebagatelnym znaczeniu świadczy szeroka gama literatury patentowej dotycząca badań reakcji hydroodchlorowania najbardziej toksycznych halogenopochodnych węglowodorów z wykorzystaniem różnych układów katalitycznych [9–16].

Skuteczność tej metody związana jest z zastosowaniem selektywnych katalizatorów, odpowiednich nośników oraz doborem warunków procesu. W celu poprawienia selektywności do pożądanych produktów, a także stabilności i aktywności układów katalitycznych, często stosowanym zabiegiem jest modyfikowanie katalizatora metalicznego drugim metalem. Już w latach pięćdziesiątych XX wieku przedmiotem zainteresowania były stopy metali grupy VIII i IB oraz różne kombinacje metali grupy VIII. Wychodząc z przesłanek teorii pasmowej metali zakładano wpływ dodatku stopowego na strukturę elektronową aktywnego metalu np. na stopień obsadzenia luk w paśmie d. Badania aktywności katalitycznej w funkcji składu stopu mogły potwierdzać zależności między własnościami katalitycznymi a stopniem obsadzenia pasma d metali. Porównanie aktywności i selektywności stopów z własnościami katalitycznymi faz monometalicznych może pozwolić również na określenie wielkości zespołu atomów aktywnych w danej reakcji [17]. Dlatego też struktura stopów i ich własności fizykochemiczne były i są przedmiotem licznych badań, między innymi Bonda i Allisona [18], Sachtlera [19] i Poneca [20,21]. Modyfikację własności układów bimetalicznych tłumaczy się przede wszystkim występowaniem, lansowanego przez Sachtlera, efektu geometrycznego polegającego na blokowaniu przez pokrywanie lub rozcieńczanie liczby atomów metalu aktywnego przez dodatek drugiego składnika [19,22]. Inne tłumaczenie to występowanie efektu ligandu polegające na oddziaływaniu elektronowym między atomami aktywnego metalu i otaczającymi je atomami drugiego składnika, które pełnią rolę ligandów [23].

Pallad wykazuje bardzo dobre własności katalityczne w reakcjach hydroodchlorowania halogenopochodnych węglowodorów. Wiele badań poświęcono

hydroodchlorowaniu freonów na katalizatorach palladowych osadzonych na różnych nośnikach. Modyfikowanie katalizatora palladowego domieszką drugiego metalu pozwala na zwiększenie jego aktywności i wzrost selektywności do pożądanych produktów reakcji. Dla przykładu wprowadzenie złota wpływa korzystnie na selektywność do CH_2F_2 – pożądanego produktu podczas hydroodchlorowania freonu CFC–12 [24–26].

Pallad jest także bardzo aktywnym katalizatorem reakcji hydroodchlorowania geminalnych chlorowcopochodnych węglowodorów. Jednakże jego duże własności uwodorniające prowadzą do otrzymywania w wyniku hydroodchlorowania węglowodorów nasyconych, mniej korzystnych z ekonomicznego punktu widzenia. Konieczne stało się więc znalezienie sposobu modyfikacji własności palladu w kierunku usuwania chloru z cząsteczki bez jej uwodornienia. Dobre rezultaty osiągnięto stosując jako drugi metal srebro [27–29].

Niniejszą rozprawę poświęcono badaniu wpływu innych niż srebro, wcześniej nie stosowanych lub niedostatecznie zbadanych metali na modyfikację własności palladu w reakcji hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu i 1,2–dichloroetanu.

2. Część literaturowa

2.1. Właściwości fizykochemiczne wybranych halogenopochodnych węglowodorów oraz ich wpływ na środowisko naturalne

Halogenopochodne węglowodorów należą do grupy związków o szerokim zastosowaniu praktycznym. Okazało się jednak, że pomimo wielu zalet i licznych zastosowań, większość z nich ma destrukcyjny wpływ na środowisko naturalne.

Freony (CFCs – chlorofluorowęgle) są grupą stabilnych fizycznie i chemicznie związków niepalnych i nietoksycznych, a najpopularniejsze z nich to CCl_3F (CFC–11), CCl_2F_2 (CFC–12), $CClF_3$ (CFC–13), oraz freon CFC–502 złożony z $CHClF_2$ i C_2ClF_5.
CFC jest akronimem angielskiej nazwy chlorofluorocarbon, skrótem używanym do oznaczenia związków, w których wszystkie atomy wodoru zastąpione są atomami chloru i fluoru. Tworzenie nazw dla tych połączeń według notacji DuPont odbywa się według następujących zasad: do liczby umieszczonej po akronimie CFC dodajemy 90 np. dla CFC–12 otrzymujemy 102 gdzie pierwsza cyfra określa liczbę atomów węgla, druga cyfra określa liczbę atomów wodoru, trzecia cyfra określa liczbę atomów fluoru w cząsteczce, a atomy brakujące to atomy chloru. Zgodnie z tą regułą freon CFC–12 ma wzór chemiczny CCl_2F_2.

Tabela 1 zawiera charakterystykę najpopularniejszych freonów. Ich temperatura wrzenia (T_w) zmienia się wraz ze wzrostem zawartości chloru i osiąga maksymalną wartość dla CCl_3F. Z kolei wartość entalpii tworzenia (ΔH^o_f) rośnie wraz z ilością atomów fluoru w cząsteczce.

Tabela 1. Własności najpopularniejszych freonów.

<table>
<tr><th>Wzór chemiczny</th><th>Grupa</th><th>T^{a}_{kr} [°C]</th><th>P^{b}_{kr} [bar]</th><th>T_w^{c} [K]</th><th>ΔH^{o}_{f} [d] [kJ/mol]</th><th>S^{o} [J/mol*K] [e]</th><th>ODP [f]</th><th>GWP [g]</th><th>Zastosowanie</th><th>Wpływ na środowisko</th><th>Bezpieczny zamiennik</th></tr>
<tr><td>CCl_3F</td><td>CFC</td><td>198</td><td>44</td><td>296.9</td><td>-288.7</td><td>309.74</td><td>1</td><td>1</td><td>czynnik pianotwórczy</td><td rowspan="4">destrukcyjny wpływ na warstwę ozonową</td><td>BRAK</td></tr>
<tr><td>CCl_2F_2</td><td>CFC</td><td>112</td><td>41.2</td><td>243 +/- 2</td><td>-491.62</td><td>300.89</td><td>1</td><td>3</td><td>chłodnictwo</td><td>CH_2F_2</td></tr>
<tr><td>$CClF_3$</td><td>CFC</td><td>28.8</td><td>38.6</td><td>191.8</td><td>-710+/-30</td><td>285.35</td><td>-</td><td>-</td><td>chłodnictwo</td><td>CH_2F_2
CHF_3</td></tr>
<tr><td>$CHClF_2$/
C_2ClF_5</td><td>HCFC/
CFC</td><td>82</td><td>40.8</td><td>-</td><td>-481.58/-
1114+/-10</td><td>-</td><td>0.25</td><td>4</td><td>chłodnictwo</td><td>CH_2F_2/
C_2HF_5</td></tr>
</table>

[a]T_{kr} – temperatura krytyczna.
[b]P_{kr} – ciśnienie krytyczne.
[c]Tw – temperatura wrzenia wyrażona w K.
[d]ΔH^{o}_{f} – entalpia tworzenia wyrażona w kJ/mol.
[e]S^{o} – entropia dla wybranych chlorowcopochodnych wyrażona w J/mol*K.
[f]ODP – Ozone Depletion Potential, potencjał niszczenia ozonu w stosunku do CCl_3F.
[g]GWP – Greenhouse Warming Potential, potencjał „efektu cieplarnianego” określony w stosunku do CCl_3F.

Gazowe freony znalazły zastosowanie w urządzeniach chłodniczych i jako propelenty w rozpylaczach kosmetycznych i gaśnicach; wyższe freony – jako smary i oleje izolacyjne. Na skutek masowego używania ich w aerozolach kosmetycznych i awarii lub nieszczelności instalacji chłodniczych, olbrzymie ilości tych związków trafiały i trafiają do górnych warstw atmosfery niszcząc tym samym warstwę ozonową. W 1985 roku po raz pierwszy podano do publicznej wiadomości zatrważające informacje dotyczące ogromnego spadku ozonu nad Antarktydą, a w odpowiedzi na ten fakt, w tym samym roku podpisano Konwencję Wiedeńską o Ochronie Warstwy Ozonowej. W oparciu o nią 24 państwa podpisały tzw. Protokół Montrealski, na mocy którego zaprzestano produkcji i rozpoczęto wycofywanie z użycia związków szkodliwych dla warstwy ozonowej. W 1994 roku za odkrycie wpływu freonów na warstwę ozonową Crutzen, Molina i Rowland zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii. Rok później stwierdzono obecność dziury ozonowej nad Arktyką i częścią północnej Europy i w tym samym roku Protokół Montrealski ratyfikowały kolejne 142 państwa, w tym Polska. Od początku 1998 roku zobligowaliśmy się jako państwo do całkowitej rezygnacji z importu i używania freonów [30]. Od tego czasu głównym problemem stała się utylizacja zapasów tych związków i zastąpienie ich nieszkodliwymi zamiennikami. Ponieważ okazało się, że doskonale do tego nadają się fluorowęglowodory (HFC), w których atomy chloru w CFC zastąpione są atomami wodoru, myślą przewodnią wielu ośrodków badawczych stało się opracowanie skutecznego sposobu utylizacji freonów, w wyniku której powstawałyby nieszkodliwe dla środowiska zamienniki [31].
Chociaż w wielu krajach obowiązuje całkowity zakaz produkcji i używania CFC, w samym tylko roku 2001 ich światowa produkcja i konsumpcja osiągnęła 350 000 ton, w tym samego CFC–12 – ponad 20 000 ton. Następne lata przyniosły znaczną poprawę i już w roku 2003 ilość zużytego CFC–12 obniżyła się do 12 000 ton [32].

Pomimo restrykcyjnego prawa tempo globalnego spadku ozonu stratosferycznego pod wpływem działalności człowieka (z wyjątkiem Antarktydy), oszacowane na podstawie badań satelitarnych, wynosi 0.4–0.8% na rok w północnych, umiarkowanych szerokościach geograficznych i mniej niż 0.2% w tropikach. Dziura ozonowa nad Antarktydą powiększyła się o 15% od czasu jej odkrycia. Dalej rozprzestrzenia się nad południową Argentyną i Chile. Zmniejszenie się ilości ozonu sięga 70%, a na wysokościach 14–17 km występują prawie całkowite jego braki.

Chloropochodne węglowodorów znalazły szerokie zastosowanie między innymi jako rozpuszczalniki, środki czyszczące i odtłuszczające, półprodukty do dalszych syntez, modyfikatory polimeryzacji, środki chłodnicze (jak wyżej wymienione freony), a nawet

środki ochrony roślin. Są produktami ubocznymi w przemyśle petrochemicznym. Powstają także podczas chlorowania wody pitnej, która jest jedną z najczęściej stosowanych metod oczyszczania.

W konsekwencji coraz większa ilość tych związków trafia do środowiska naturalnego. Opierając się na danych dotyczących badań wody pitnej w naszym kraju, dostarczonych przez Ośrodek Badawczy *eSpring*^{TM}, do najbardziej toksycznych, a jednocześnie najliczniej zanieczyszczających przyrodę, lotnych związków chloroorganicznych należą: 1,2–dichloroetan, tetrachlorometan, trichlorometan, 1,2–dichlorobenzen, 1,1–dichloroetylen, tetrachloroetylen, 1,1,1–trichloroetan, 1,1,2–trichloroetylen, chlorek winylu. Z wód i gleb związki te przedostają się do organizmów żywych w dwojaki sposób: bezpośrednio albo poprzez łańcuch pokarmowy, co jest szczególnie niebezpieczne dla drapieżników i człowieka [33,34]. Przenikając przez przewód pokarmowy, drogi oddechowe i skórę, zwłaszcza spoconą, trudno ulegają przemianom metabolicznym, łatwo kumulują się w tkance tłuszczowej, nerkach i mózgu żywego organizmu. Większość z nich to substancje o potencjalnych właściwościach mutagennych, kancerogennych i teratogennych [33–35].

W tabeli 2 zaprezentowane są ich główne własności fizykochemiczne, a także zastosowanie i wpływ na żywe organizmy [33,34].

Tabela 2. Własności fizykochemiczne, zastosowanie i toksyczność wybranych chlorowcopochodnych węglowodorów.

Wzór chemiczny	Masa molowa [g/mol]	Gęstość w 20°C [g/cm^3]	T_w [K]	T_{top} [K]	Prężność par w 20°C [hPa]	ΔH^o_f [kJ/mol]	S° [J/mol*K]	Przykłady zastosowania	Działanie
1,2-$C_2H_4Cl_2$	**98.97**	**1.25**	**356.70**	**235.65**	**87**	**-125.4**	–	**rozpuszczalnik, półprodukt w syntezach np. chlorku winylu, trichloroetenu, tetrachloroetenu, etylenoamin, składnik mieszanin przeciwstukowych dodawanych do benzyn, do 1989 r środek ochrony roślin**	**narkotyczne, potencjalne działanie kancerogenne i mutagenne**
CCl_4	159.80	1.598	349.80	250.20	119.4	-95.98	309.65	środek odtłuszczający, rozpuszczalnik, stosowano go do niszczenia szkodników roślinnych, głównie stonki ziemniaczanej	narkotyczne, kancerogenne
$CHCl_3$	119.39	1.48	334.30	209.65	211	-103.18	295.61	rozpuszczalnik związków organicznych, tłuszczów, żywic, lakierów i alkaloidów, dawniej stosowany jako środek do wziewnego znieczulenia ogólnego	kancerogenne
1,1-$C_2H_2Cl_2$	96.94	1.219	304.20	151.15	663	2.2+/- 1.4	–	do produkcji tworzyw sztucznych, składnik klejów, spoiw, żywic lakierowych, do utwardzania betonu; w farbach drukarskich,	potencjalne działanie: mutagenne, teratogenne, rakotwórcze
1,1,1-$C_2H_3Cl_3$	133.42	1.339	347.20	240.55	133	142.3+/-1.4	–	do oczyszczania metali, tworzyw sztucznych; do odtłuszczania powierzchni; półprodukt w syntezie chlorku winylidenu; w aerozolach, w klejach, w cieczach chłodząco - smarujących; przy wywoływaniu płytek z obwodami drukowanymi; do czyszczenia błon filmowych; w środkach do wywabiania plam; przy produkcji tkanin, środkach czyszczących, w pastach do obuwia, w preparatach owadobójczych, w farbach drukarskich	teratogenne i mutagenne, posiada własności narkotyczne
1,1,2-C_2HCl_3	131.40	1.460	360.20	186.65	77	-19.1+/-3.0	–	rozpuszczalnik farb, emalii, kauczuku, środek owadobójczy i bakteriobójczy	powoduje uszkodzenie układu nerwowego, nerek, wątroby
C_2H_3Cl	62.50	–	259.35	113.45	Prężność gazu 3400	29	–	w przemyśle tworzyw sztucznych (głównie do produkcji polichlorku winylu); czynnik chłodniczy, substrat w syntezie organicznej	kancerogenne

T_w - temperatura wrzenia wyrażona w K.
ΔH^o_f - entalpia tworzenia wyrażona w kJ/mol.
S° - entropia dla wybranych chlorowcopochodnych wyrażona w J/mol*K.

Przedmiotem badań przeprowadzonych w niniejszej pracy było hydroodchlorowanie dichlorodifluorometanu (Freonu 12) i 1,2–dichloroetanu (Freonu 150). Obydwa związki przyczyniają się do degradacji warstwy ozonowej według poniżej opisanego mechanizmu.

Ozon jest jedynym gazem w atmosferze, który zatrzymuje nadmiar promieniowania ultrafioletowego. Występując w stratosferze na wysokości 15–50 km n.p.m pochłania niebezpieczne promienie UV–B, przepuszcza natomiast życiodajne i nieszkodliwe światło. Chociaż inne gazy z łatwością rozkładają ozon, to pod wpływem promieni słonecznych bez przerwy powstają w stratosferze nowe cząsteczki. Jest to więc tarcza ochronna, która sama się odnawia, a stałe stężenie ozonu kontrolowane jest poprzez cykl zamknięty reakcji z tlenkami azotu, w wyniku których ozon cyklicznie powstaje i rozpada się

$$NO_2 \rightarrow NO + O^\bullet \quad (1)$$

$$O^\bullet + O_2 \rightarrow O_3 \quad (2)$$

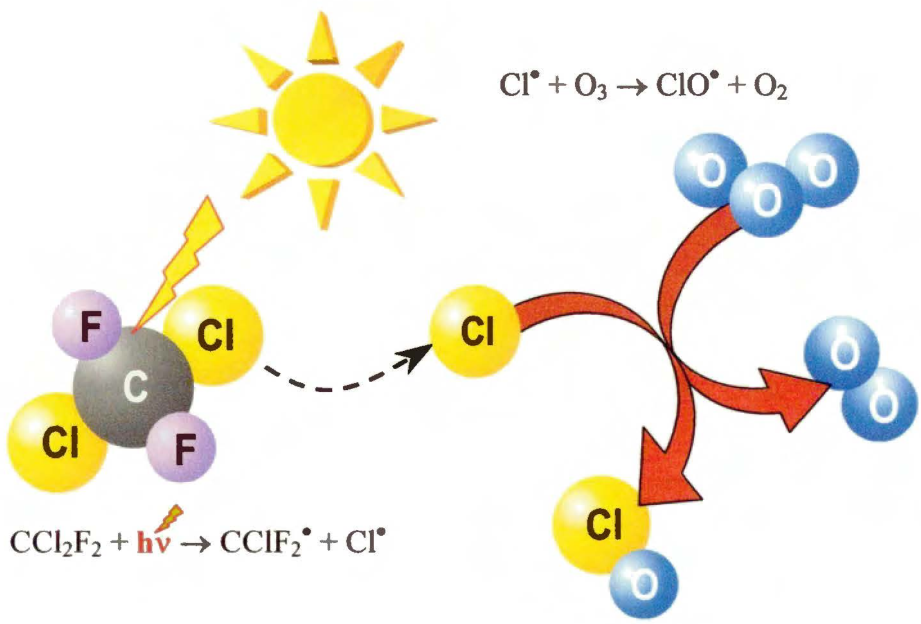
$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (3)$$

Kiedy freony docierają do stratosfery, promieniowanie ultrafioletowe rozkłada je i uwalniają się rodniki chlorkowe, które zaburzają naturalną równowagę cyklu, stając się katalizatorami rozpadu cząsteczek ozonu:

$$O_3 + Cl^\bullet \rightarrow ClO + O_2 \quad (4)$$

$$ClO + O^\bullet \rightarrow Cl^\bullet + O_2 \quad (5)$$

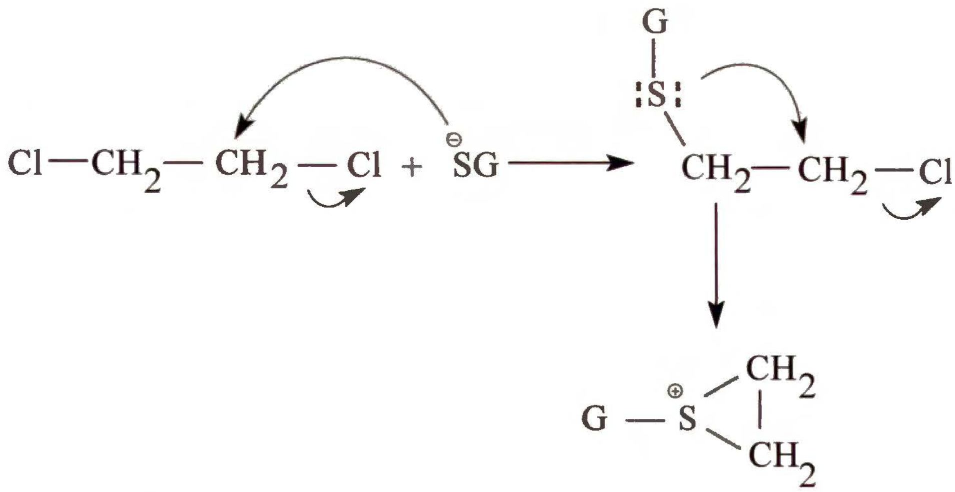
Konsekwencją tego typu zmian jest zwiększona dawka promieniowania, która z życiodajnego światła zamienia się w niebezpieczne dla zdrowia promieniowanie, wywołujące choroby skóry i oczu (głównie zaćmę), osłabienie układu immunologicznego u ludzi i zwierząt [36], a także zaburzenia procesów fotosyntezy i wegetacji roślin. Promieniowanie ultrafioletowe przenika także w głąb wody, nieraz nawet poniżej 20 metrów. Plankton zwierzęcy i roślinny jest szczególnie wrażliwy na jego działanie, a wszelkie uszkodzenia i zmniejszenia produkcji planktonu odbijają się natychmiast w dalszych ogniwach łańcucha pokarmowego. Freony mogą przebywać w atmosferze od 60 do nawet 400 lat. Ich trwałość dodatkowo sprzyja przenoszeniu chloru do warstwy ozonowej, a tym samym jest przyczyną jej postępującej destrukcji. Dziura ozonowa przez kolejne dziesięciolecia będzie się utrzymywać. Oznacza to, że na Ziemię będzie docierała nadmierna ilość szkodliwego promieniowania UV. Na rysunku 1 przedstawione są dwa główne etapy decydujące o rozpadzie O_3 w stratosferze.



Rys. 1. Oddziaływanie freonów na warstwę ozonową na przykładzie CCl_2F_2. Powstawanie dziury ozonowej opracowane na podstawie: http://www.atmosphere.mpg.de/enid/2_Ozon/-_Chlor_3qy.html

1,2–dichloroetan dodatkowo zaliczany jest do grupy najbardziej toksycznych połączeń chloroorganicznych. W USA uznany został za potencjalny kancerogen zawodowy, we Francji jako substancja rakotwórcza, w Niemczech zaliczono go do substancji podejrzanych o właściwości kancerogenne.

Obecność 1,2–dichloroetanu w żywym organizmie prowadzi do powstania produktów sprzężenia z glutationem, naturalnym peptydem zawierającym siarkę, który powstaje wskutek połączenia trzech aminokwasów: kwasu glutaminowego, cysteiny i glicyny. Ulega on metabolizmowi, w wyniku którego powstaje chloroetylo–S–glutation, związek strukturalnie podobny do gazu musztardowego, który był stosowany jako gaz bojowy (iperyt) w czasie I Wojny Światowej. Chloroetylo-S-glutation działa poprzez spontaniczne tworzenie nietrwałego pierścienia trójczłonowego, który po jego nukleofilowym otwarciu reaguje z makrocząsteczkami komórkowymi powodując ich trwałe uszkodzenie. Na rysunku 2 przedstawiona jest rakotwórcza aktywacja Freonu 150 [33].



Rys. 2. Rakotwórcza aktywacja 1,2–dichloroetanu.

Ze względu na nadal dużą popularność halogenopochodnych węglowodorów, w związku z ich destrukcyjnym wpływem na środowisko naturalne, istotnym zagadnieniem stało się znalezienie sposobu efektywnej ich utylizacji lub transformacji w związki o przemysłowym zastosowaniu.

2.2. Hydroodchlorowanie zwiazków organicznych

Hydroodchlorowanie jest atrakcyjną pod względem ekonomicznym i środowiskowym metodą transformacji halogenopochodnych węglowodorów w mniej toksyczne związki o zastosowaniu praktycznym. Idea tego procesu polega na konwersji, w obecności wodoru, danego związku chloroorganicznego w użyteczny produkt poprzez zamianę wszystkich lub wybranych atomów chloru na atomy wodoru lub eliminację chloru i utworzenie związku nienasyconego. Katalizatorami stosowanymi najczęściej w hydroodchlorowaniu związków halogenoorganicznych są metale grupy VIII osadzone na różnych nośnikach. Jednak użycie metalu szlachetnego (Pd, Pt) powoduje, że głównym produktem reakcji jest związek nasycony, który jest mniej korzystny ze względów ekonomicznych. Chlorowcopochodne węglowodorów nasyconych z dużą łatwością są transformowane do parafin w obecności wodoru, kiedy katalizatorem reakcji jest metal szlachetny [37,38] i nawet obecność drugiego i kolejnego atomu chlorowca przy tym samym atomie węgla nie wpływa znacząco na przebieg tego procesu. Z takim wpływem mamy jednak do czynienia kiedy dwa atomy chloru są związane z sąsiednimi atomami węgla w badanej molekule. Przykładem tego typu połączeń są 1,2–dichloroetan i 1,2–dichloropropan. Pierwszy z nich używany jest jako rozpuszczalnik i substrat w produkcji miedzy innymi chlorku winylu [39], drugi zaś jest produktem ubocznym w procesie powstawania epichlorohydryny propylenowej.
Dla 1,2–dichloroetanu reakcja usuwania chloru z molekuły może przebiegać dwoma różnymi ścieżkami:

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl + 2H_2\ (1H_2) \rightarrow CH_3{-}CH_3\ (CH_3{-}CH_2Cl) + 2HCl\ (1HCl) \qquad (6)$$

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl + 1H_2 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + 2HCl \qquad (7)$$

Pierwsze równanie reakcji jest zapisem typowego hydroodchlorowania, zaś drugie w literaturze określane jest mianem odchlorowania w obecności wodoru [40].

Ponieważ układy na bazie metali szlachetnych łatwo chemisorbują wodór, a tym samym ułatwiają proces uwodornienia powstałych olefin, przebieg reakcji według drugiego równania wydaje się niemożliwy z praktycznego punktu widzenia [14,41]. Promotowanie katalizatorów palladowych i platynowych metalami grup przejściowych całkowicie zmienia ich właściwości i dzięki temu przebieg reakcji według drugiego równania jest wysoce prawdopodobny. Nadal jednak nie jest jednoznacznie określona rola obydwu metali

w konwersji związków halogenoorganicznych. Kwestią sporną pozostaje fakt, co decyduje o przebiegu reakcji: czynnik geometryczny, czy elektronowy oraz czy zaadsorbowany podczas reakcji na powierzchni katalizatora chlor, pochodzący z cząsteczki substratu, może mieć wpływ na mechanizm reakcji. Dlatego też niniejszy rozdział poświęcony będzie tej problematyce.

Odchlorowanie 1,2–dichloroetanu i 1,2–dichloropropanu udało się dotychczas przeprowadzić w zakresie temperatur 473–523 K i przy stosunku H_2 do chlorowcopochodnej w zakresie 2–5 w obecności nośnikowych katalizatorów Pd [42], Pt [43–46] i Rh [47,48]. Niestety, głównymi produktami tych reakcji były alkany i ich monochlorowcopochodne. W dodatku we wszystkich przypadkach obserwowano znaczną dezaktywację katalizatorów w czasie związaną z nawęglaniem się ich powierzchni [42–49]. Wiele metali grupy VIII ma bowiem zdolność łatwego utworzenia koksu na powierzchni katalizatora [42,50,51]. W reakcji odchlorowania 1,2–dichloropropanu sprawdziły się katalizatory Ni [52] i Ru [53], a co najważniejsze w przeciwieństwie do Pd, Pt i Rh wykazywały one wysoką selektywność do olefin. Jedynym minusem dla tych układów była ich szybka dezaktywacja spowodowana wysoką temperaturą reakcji (548–573K).

Modyfikacja katalizatorów palladowych i platynowych poprzez dodanie drugiego metalu drastycznie zmienia ich właściwości, dzięki czemu wzrasta ich selektywność do nienasyconych produktów reakcji. Najczęściej w tym celu stosowano metale grup przejściowych [41], a najlepsze rezultaty uzyskano dla układów Pt–Cu [43,45,46,54], Pt–Sn [44,55], Pd–Ag [28,29] i Pd–Cu [56,57]. Własności katalityczne stopów we wszystkich przypadkach były ściśle związane ze stosunkiem atomowym obydwu metali. Dla przykładu, reakcja 1,2–dichloroetanu zachodziła ze 100% selektywnością do etylenu oraz ponad 20% konwersją dla katalizatora Pd–Ag/SiO_2, gdzie stosunek atomowy Ag/Pd wynosił 2 [28]. Podobną selektywność obserwowano dla układów Pt–Cu/C [45,46], Pt–Cu/SiO_2 [43,44] i Pt–Sn/SiO_2, przy czym stosunek atomowy Cu/Pt i Sn/Pt był większy niż 3, a konwersja we wszystkich przypadkach przekraczała 5%. Dodatek miedzi lub cyny miał także wpływ na aktywność Pt [45,46] i Pd [28], np. dla selektywnego do etylenu katalizatora Pd–Sn/SiO_2 aktywność była w przybliżeniu jeden rząd wielkości mniejsza niż dla Pt/SiO_2 [44]. W przeciwieństwie do katalizatorów monometalicznych, układy stopowe mniej dezaktywowały się w czasie reakcji [28,44–46]. Wyjątek stanowiła reakcja 1,2–dichloropropanu z zastosowaniem układu Pt–Cu/C [58], lecz w tym przypadku znaczna dezaktywacja katalizatora była związana z niehomogenicznością użytego stopu,

spowodowaną prawdopodobnie zbyt małym napełnieniem metalem oraz dużą powierzchnią właściwą nośnika.

Co może mieć wpływ na wysoką selektywność do etylenu katalizatorów bimetalicznych?

Wysoka selektywność do etylenu katalizatorów Pd–Ag w odchlorowaniu 1,2–dichloroetanu była tłumaczona przez autorów w oparciu o ogromne różnice w rzeczywistej reaktywności palladu i srebra w kierunku chlorowcopochodnych węglowodorów [29,49]. Jednakże różnice te (w przybliżeniu jeden rząd wielkości) nie wystarczają do wytłumaczenia 100% selektywności do etylenu [28,29]. Zapewne nie bez znaczenia jest także stechiometria reakcji, ponieważ zaadsorbowane na powierzchni metalu atomy wodoru mogą asystować w dysocjacji wiązania C–Cl cząsteczki substratu. Vadlamannati i inni [45] sugerowali, że podczas usuwania chloru z 1,2–DCE[a] na katalizatorach Pt–Cu, dysocjacja wiązania C–Cl na centrach platynowych jest czuła strukturalnie czyli zależna od wielkości krystalitów platyny. Jeśli rzeczywiście adsorpcja dysocjacyjna 1,2–DCE wymaga dużych cząstek metalu, to rola miedzi w układach bimetalicznych może polegać na rozseparowaniu od siebie cząstek platyny i w ten sposób tłumieniu aktywności metalu szlachetnego w reakcji odchlorowania. Literatura dotycząca czułości strukturalnej podczas dysocjacji wiązania C–Cl na metalach grupy VIII dostarcza sprzecznych informacji. Jedni autorzy twierdzą, że szybkość odchlorowania chlorowcopochodnych związków aromatycznych [59–62], freonów C_1 i C_2 [63,64], a także CCl_4 [65–67] zwiększa się w miarę wzrostu wielkości krystalitów metalu w katalizatorze. Inni z kolei sądzą, że hydroodchlorowanie związków halogenoorganicznych nie jest reakcją czułą strukturalnie [68,69]. Jednak te sprzeczności są tylko pozorne, bowiem ci którzy lansują czułość strukturalną reakcji używali do badań katalizatorów o różnej dyspersji fazy metalicznej, zaś ich oponenci studiowali reakcje na różnych monokryształach metalu. Inhibitowanie szybkości odchlorowania, ze zmniejszaniem się wielkości cząstek metalu tłumaczone jest bardzo silnym oddziaływaniem między atomami chloru i małymi cząstkami metalu, bowiem mniejsze krystality zawierają więcej frakcji o koordynacyjnie nienasyconych atomach metalu. Problem ten nie istnieje w przypadku monokryształów.

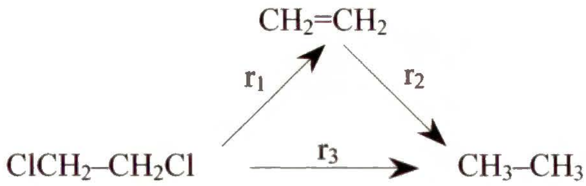
Nawet jeśli dysocjacja wiązania węgiel – chlor na Pt jest czuła strukturalnie to nie stanowi ona wyjaśnienia wysokiej selektywności do etylenu w reakcji 1,2–DCE na katalizatorach Pt–Cu, ponieważ zarówno Pt jak i Cu są w stanie zdysocjować to wiązanie [49]. Stąd można

[a] **1,2–DCE** – *skrót używany dla oznaczenia 1,2 – dichloroetanu.*

wnioskować, że do dysocjacji dochodzi na dobrze wymieszanych stopach Pt–Cu. Bardziej prawdopodobne jest to, że stopy Pt–Cu są selektywne do C_2H_4 w hydroodchlorowaniu 1,2–DCE, ponieważ obniża się energia adsorpcji etylenu na bimetalicznych próbkach. Oczywiście uwodornienie zaadsorbowanej olefiny będzie znacznie zahamowane kiedy energia aktywacji dla desorpcji jest mniejsza niż dla uwodornienia. Niestety brakuje danych eksperymentalnych dotyczących adsorpcji olefin na katalizatorach bimetalicznych np. Pt–Cu, ale obliczenia teoretyczne pokazują, że energia adsorpcji etylenu na klasterze o składzie Pt2Cu12 (100) jest porównywalna do uzyskanej dla czystej miedzi [70]. Ponieważ jeden atom Pt nie wystarcza do utworzenia di–σ–kompleksu z etylenem i pośredniczenia w jego uwodornieniu do parafiny, a formowanie tego typu kompleksu z Cu jest energetycznie wysoce niekorzystne, tym samym rośnie prawdopodobieństwo powstania olefiny. Podobnie jak wprowadzenie Cu, na obniżenie energii adsorpcji olefin wpływa dodanie do metalu szlachetnego (Pt) cyny [71–73]. Analogiczne wyjaśnienia dla wysokiej selektywności do olefin podczas reakcji wicynalnych halogenopochodnych [41,74,75] mogą mieć miejsce dla wszystkich stopów metali grupy VIII z innymi metalami. W każdym przypadku o selektywności decyduje stopień wymieszania składników metalicznych. Z kolei wysoka selektywność do propylenu podczas reakcji 1,2–dichloropropanu na katalizatorach Ni [52] i Ru [53] była ściśle związana z temperaturą procesu. Zastosowanie temperatury w zakresie 548–573K skracało czas przebywania olefiny na powierzchni, dzięki czemu uwodornienie do parafiny stawało się mniej prawdopodobne. W dodatku wyższa temperatura sprawiała, że uwodornienie wiązań nienasyconych było mało prawdopodobne, a wręcz niemożliwe ze względów termodynamicznych. Zapewne wysoka temperatura–723K podczas reakcji 1,1,2–trichloro–1,2,2–trifluoroetylenu była także przyczyną powstawania z dużą wydajnością 1–chloro–1,2,2–trifluoroetylenu na nośnikowych katalizatorach Ni [76].

Kinetyka reakcji i mechanizm usuwania chloru z 1,2–dichloroetanu

Literatura przedmiotu nie dostarcza zbyt wielu danych dotyczących mechanizmu usuwania chloru z chlorowcopochodnych węglowodorów. Dla reakcji 1,2–dichloroetanu z użyciem układu Pd–Ag/SiO_2 dokonali tego Heinrichs, Schoebrechts i Pirard [29]. Na rysunku 3 przedstawiono schemat reakcji które mają miejsce podczas usuwania chloru z 1,2–DCE.



Rys. 3. Schemat potencjalnych ścieżek hydroodchlorowania 1,2–DCE

Do opisu kinetyki reakcji najlepiej pasował mechanizm Lagmuira–Hinshelwooda z dwoma typami centrów aktywnych: Ag (s_1) i Pd (s_2). Poniżej zaprezentowano etapy składające się na hydroodchlorowanie i uwodornienie oraz wymianę zaadsorbowanego chloru pomiędzy centrami aktywnymi.

Hydroodchlorowanie:

$$ClCH_2CH_2Cl + 2s_1 \xrightarrow{k_1'} ClCH_2CH_2s_1 + Cls_1 \tag{8}$$

$$ClCH_2CH_2s_1 + s_1 \xleftrightarrow{K_3} C_2H_4s_1 + Cls_1 \tag{9}$$

$$C_2H_4s_1 \xleftrightarrow{K_3} C_2H_4 + s_1\,,\quad H_2 + 2s_2 \xleftrightarrow{K_4} 2Hs_2 \tag{10}$$

$$Hs_2 + Cls_1 \xleftrightarrow{K_5} HCl + s_2 + s_1 \tag{11}$$

Uwodornienie:

$$C_2H_4 + s_1 \xleftrightarrow{K_3} C_2H_4s_1\,,\quad H_2 + 2s_2 \xleftrightarrow{K_4} 2Hs_2 \tag{12}$$

$$C_2H_4s_1 + Hs_2 \xleftrightarrow{K_6} C_2H_5s_1 + s_2 \tag{13}$$

$$C_2H_5s_1 + Hs_2 \xrightarrow{k_2'} C_2H_6 + s_1 + s_2 \tag{14}$$

Wymiana zaadsorbowanych atomów chloru pomiędzy Ag i Pd:

$$Cls_1 + s_2 \xleftrightarrow{K_8} Cls_2 + s_1 \tag{15}$$

Ostatni krok, chociaż nie jest bezpośrednio związany z reakcją, opisuje bardzo ważny etap inhibitowania reakcji uwodornienia C_2H_4 przez HCl.

Zakładając, że etapem limitującym odchlorowanie jest dysocjacja pierwszego wiązania C–Cl w 1,2–dichloroetanie, a uwodornienie grup etylowych stanowi etap limitujący szybkość uwodornienia, szybkości reakcji wyrażają poniższe wzory:

$$r_1 = \frac{k_1 p_D}{\left(1 + A\left(\frac{p_E p_{HCl}}{\sqrt{p_H}}\right) + B\left(\frac{p_{HCl}}{\sqrt{p_H}}\right)\right)^2}$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_E p_H}{\left(1 + A\frac{p_E p_{HCl}}{\sqrt{p_H}} + B\frac{p_{HCl}}{\sqrt{p_H}}\right)\left(1 + F\frac{p_{HCl}}{\sqrt{p_H}}\right)}$$

gdzie:

$$k_1 = k_1^{'} \qquad k_2 = k_2^{'}\frac{K_3 K_4}{K_6} \qquad A = \frac{K_3 K_5}{K_2\sqrt{K_4}} \qquad B = \frac{K_5}{\sqrt{K_4}} \qquad F = \frac{K_5 K_8}{\sqrt{K_4}}$$

a wprowadzone we wzorach na r_1 i r_2 oznaczenia literowe odpowiadają kolejno:

D–$C_2H_4Cl_2$,

H–H_2,

E–C_2H_4.

Autorzy nie analizowali oddziaływań 1,2–dichloroetanu z Ag, a fakt, że to właśnie dysocjacja pierwszego wiązania C–Cl w 1,2–dichloroetanie jest etapem limitującym adsorpcji dysocjacyjnej chlorowcopochodnej i prowadzi do utworzenia formy etylenu i atomów chloru, przyjęto za innymi [77].

W celu bliższego poznania mechanizmu usuwania chloru z 1,2–dichloroetanu Borovkov i inni [43] badali rolę Pt i Cu w tej reakcji. W swoich eksperymentach wykorzystali fakt, że CO silnie adsorbuje się na Pt (ciepło adsorpcji ~ 46 kcal/mol), podczas gdy zaadsorbowany na Cu jest łatwo usuwany w temperaturze pokojowej [78]. W ten sposób, w obecności tlenku węgla(II) centra aktywne Pt blokowane są dla adsorpcji molekuł o dużo mniejszym cieple adsorpcji, a centra aktywne Cu pozostają dostępne dla adsorpcji molekuł o mniejszym cieple adsorpcji. Wprowadzenie 1450 ppm CO do mieszaniny reakcyjnej zawierającej 7000 ppm 1,2–DCE, 36600 ppm H_2 i hel, drastycznie zwiększyło selektywność do etylenu (z zera do około 90%) [79]. Co ciekawe, tlenek węgla(II) nie zużywał się podczas reakcji i w efekcie mógł być odzyskiwany i zawracany do środowiska reakcji. Usunięcie CO z mieszaniny reakcyjnej wpływało na gwałtowny spadek selektywności do zera. Niezależny

eksperyment pokazał także, że 1,2–dichloroetan skutecznie konkurował z CO o adsorpcję na Cu, co nie miało miejsca w przypadku platyny [43].

Wpływ modyfikacji elektronowej metali szlachetnych

Przypuszczano także, że na przebieg reakcji może mieć wpływ modyfikacja elektronowa metalu szlachetnego. Aby potwierdzić lub wykluczyć te przypuszczenia zbadano wpływ modyfikacji elektronowej Pt w katalizatorach Pt–Cu/SiO_2 użytych w hydroodchlorowaniu 1,2–dichloroetanu [46]. Stan elektronowy platyny był określany przez adsorpcję CO. Okazało się, że wyniki badań dla nieselektywnego do etylenu układu Pt1Cu1/SiO_2 i dla selektywnego do etylenu układu Pt1Cu3/SiO_2 są do siebie podobne i różnią się od wyniku uzyskanego dla katalizatora platynowego. Jest to dowód na to, że elektronowa modyfikacja platyny nie wpływa na selektywność do etylenu. Ważniejsze było to, że w przeciwieństwie do nieselektywnych katalizatorów, na układach selektywnych nie stwierdzono sprzężenia dipol – dipol dla zaadsorbowanego CO. Brak tego sprzężenia może sugerować, że powierzchnia selektywnych do C_2H_4 katalizatorów zawiera bardzo małe zespoły Pt, prawdopodobnie mogą to być nawet izolowane atomy Pt włączone w matrycę miedziową, co stanowi potwierdzenie wcześniejszych rozważań.

Wobec przedstawionych powyżej faktów jednoznacznie można stwierdzić, że elektronowa modyfikacja metalu szlachetnego nie ma wpływu na zmianę selektywności do etylenu podczas odchlorowania 1,2–dichloroetanu. Potwierdziły to badania katalizatorów z większym napełnieniem metalem [43]. Platyna w katalizatorze 3.0%Pt+2.9%Cu/SiO_2 była bogata w elektrony, a Pt w 3.0%Pt+1.0%Cu/SiO_2 po usunięciu CO uboga w elektrony w porównaniu z monometalicznym katalizatorem platynowym. Obydwa katalizatory bimetaliczne dawały etylen jako główny produkt reakcji wtedy, gdy w mieszaninie reakcyjnej znajdował się CO. W obliczu tych faktów bardzo trudne jest wykazanie wpływu efektu elektronowego na selektywność w reakcji usuwania chloru z 1,2–DCE.

Rola zaadsorbowanego Cl

Ważnym zagadnieniem jest także określenie roli chloru zaadsorbowanego na powierzchni katalizatora. Czy jest ona ograniczona tylko do blokowania metalu w czasie reakcji, czy może zaadsorbowany chlor ma swój wkład w wysoką selektywność do olefin

katalizatorów bimetalicznych poprzez modyfikację rzeczywistych właściwości metali szlachetnych?

Z danych literaturowych wynika, że zaadsorbowany chlor inhibituje etap uwodornienia olefin na katalizatorach niklowych [80]. Wydaje się, że rola chloru może być wyjaśniona jedynie przez rozważenie pośrednich dowodów zawartych w literaturze przedmiotu.

Porównanie zachowania katalizatora Pt/SiO_2 w reakcjach 1,2–dichloroetanu [44] i 1,2,3–trichloropropanu [40] (przy zachowaniu takiego samego stosunku wodoru do substratu) wykazało, że Pt nie katalizuje powstawania etylenu z 1,2–DCE, a jedynie etanu i chloroetanu, podczas gdy z 1,2,3–trichloropropanu powstaje 75% propylenu, przy porównywalnych konwersjach. Zauważono, że selektywność do propylenu malała do około 50% w miarę jak konwersja 1,2,3–trichloropropanu rosła z 1.3% do 20% [40]. W obydwóch reakcjach zastosowano ten sam stosunek wodoru do chlorowcopochodnej, ale nie został zachowany ten sam stosunek wodoru do chloru, a w związku z tym koncentracja atomów Cl na powierzchni katalizatora była większa w przypadku reakcji 1,2,3–trichloropropanu. Wysoka selektywność do propylenu była także opisana dla katalizatorów platynowych osadzonych na węglu aktywnym [81]. Analiza literatury dotyczącej hydroodchlorowania chlorowcopochodnych parafin [74,75,82–85] i olefin [76,86] na katalizatorach grupy VIII wykazała, że istnieje zależność pomiędzy ilością atomów chloru w substracie, a selektywnością do całkowicie lub częściowo odchlorowanych związków nienasyconych. Można więc sądzić, że adsorpcja chloru na powierzchni katalizatora powoduje, że głównymi produktami reakcji są olefiny. Niestety nie jest do końca wyjaśniony mechanizm tak przebiegającej reakcji. Najprawdopodobniej nie zawiera on wpływu dysocjacji H_2 lub osłabienia oddziaływania podwójnego wiązania C=C z powierzchnią metalu szlachetnego, ponieważ obecność grup będących akceptorami elektronów determinuje adsorpcję molekuł – donorów elektronów jak cząsteczka wodoru, czy olefiny. Inna opinia jest taka, że relatywnie mocno pokryta chlorem powierzchnia katalizatora jest przyczyną tego, że cząsteczki chlorowcopochodnych ulegają odchlorowaniu według mechanizmu Eleya – Rideala, gdzie zaadsorbowany atom H reaguje z cząsteczką substratu znajdującą się w fazie gazowej. Nie mniej jednak wpływ zaadsorbowanego chloru na przebieg reakcji wymaga dalszych badań.

Hydroodchlorowanie freonów

Wśród freonów, na szczególną uwagę zasługuje hydroodchlorowanie CCl_2F_2 oraz CF_3CFCl_2. Obydwa związki są wciąż obecne w różnego rodzaju badaniach o charakterze aplikacyjnym, a produkty ich całkowitego odchlorowania – CH_2F_2 i CF_3CFH_2 są z powodzeniem używane jako czynniki chłodnicze. Dla dichlorodifluorometanu hydroodchlorowanie można opisać następującym równaniem reakcji:

$$CCl_2F_2 + 2H_2 \rightarrow CH_2F_2 + 2HCl \quad (16)$$

Reakcja ta może jednak prowadzić do zastąpienia atomami wodoru wszystkich atomów chloru i fluoru, i powstania niepożądanego produktu reakcji w postaci CH_4. Hydroodchlorowaniu CFC–12[b] może towarzyszyć powstawanie związków nienasyconych :

$$2CCl_2F_2 + 2H_2 \rightarrow CF_2{=}CF_2 + 4HCl \quad (17)$$

lub

$$2CCl_2F_2 + 6H_2 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + 4HCl + 4HF \quad (18)$$

W hydroodchlorowaniu freonów najlepiej sprawdza się pallad [87–89]. Platyna katalizuje zarówno usuwanie chloru, jak i fluoru z cząsteczki związku, a pozostałe metale szlachetne wykazują bardzo małą aktywność podczas reakcji katalitycznej i ulegają szybkiej dezaktywacji. Dlatego do tej pory najwięcej uwagi poświęcono monometalicznym katalizatorom palladowym [90]. W celu maksymalnego zwiększenia selektywności hydroodchlorowania badano między innymi wpływ nośnika na przebieg reakcji [88,91–101], szukano optymalnego napełnienia metalem [102,103], badano dyspersję palladu na powierzchni [63,92], a także wpływ zmian warunków reakcji na jej przebieg [87,97, 104–106]. W wyniku tych badań okazało się, że najlepszym nośnikiem dla Pd jest węgiel aktywny. Podczas hydroodchlorowania CCl_2F_2, czy CF_3CFCl_2 selektywność do pożądanego produktu (odpowiednio CH_2F_2 i CF_3CFH_2) osiągnęła dla tego katalizatora wartość prawie 90% [107,108]. Katalizatory palladowe próbowano także modyfikować poprzez dodanie drugiego metalu. Dla przykładu, dodatek Au do Pd wpłynął na zwiększenie selektywności

[b] **CFC–12** – *akronim używany do oznaczenia dichlorodifluorometanu zgodnie z zasadami związanymi z nazewnictwem freonów.*

do CH_2F_2 do 95% w hydroodchlorowaniu dichlorodifluorometanu, przy jednocześnie niewielkich zmianach w aktywności [24–26,109]. Na uwagę zasługuje jednak fakt, że wpływ złota był widoczny jedynie dla katalizatorów preparowanych metodą redoks, dzięki której uzyskiwano maksymalny stopień wymieszania Pd i Au. Katalizatory preparowane metodą impregnacji kapilarnej, wykazujące słabe wymieszanie obydwóch metali, zachowywały się podobnie do czystego Pd [25,26]. Selektywności do pożądanego produktu nie poprawiło modyfikowanie własności palladu renem, a dodatkowo znacznie obniżyło aktywność w porównaniu z monometalicznym katalizatorem palladowym [110]. Podobnie było w przypadku reakcji CCl_2F_2 z udziałem osadzonych na graficie stopów Pd–K, Pd–Fe, Pd–Co i Pd–Ag. Tu także aktywność i selektywność do difluorometanu była mniejsza niż dla monometalicznego katalizatora palladowego [111].

Mechanizm hydroodchlorowania freonów

Większość procesów hydroodchlorowania freonów przebiega według mechanizmu Langmuira–Hinshelwooda, w związku z tym istotny jest wpływ siły i sposobu adsorpcji reagentów. Dla przykładu hydroodchlorowanie CCl_2F_2 do CH_2F_2 przebiega z utworzeniem difluorokarbenu jako produktu pośredniego [99–101], lecz CF_2 nie został jeszcze zdiagnozowany eksperymentalnie. Jest to związane z faktem, że karbeny nie są stabilne na powierzchni palladu i jeśli w środowisku zabraknie wodoru bardzo szybko rozpadają się tworząc depozyt węglowy i zaadsorbowane na powierzchni katalizatora atomy halogenu [112]. Zdołano zaobserwować, że zaadsorbowane na Cu (111) formy CF_3 dysocjują do difluorokarbenów w temperaturach poniżej 160K [113]. Okazało się także, że adkarbeny CH_2 są bardziej stabilne na powierzchni Pd niż CF_2, szczególnie w zakresie temperatur 233–243K [114].

Ważny jest także fakt, że podczas odchlorowania chlor pochodzący z freonu reaguje z palladem, w wyniku czego powstaje $PdCl_2$ [87]. Jest wysoce prawdopodobne, że zaadsorbowane podczas hydroodchlorowania halogenki mają wpływ na selektywność [101], lecz ich ilość nie może być duża, ponieważ tworzy się stan równowagi pomiędzy zaadsorbowanym chlorem a gazowym H_2 [115] oraz stała równowaga dla redukcji halogenków Pd gazowym H_2 [116]. Tak więc w tych warunkach większość atomów halogenu adsorbuje się na powierzchni nośnika, a nie na powierzchni metalu. Pallad może także utworzyć PdC_x [64,117]. Jakkolwiek faza ta jest stabilna w warunkach hydroodchlorowania [64,117], to odmienna preparatyka katalizatorów może wpływać w różny sposób na wielkość

krystalitów Pd na różnych nośnikach, a tym samym na powstawanie faz PdC_x. Rola roztworu węgla w palladzie w reakcji hydroodchlorowania nie jest do końca wyjaśniona. Obecnie zmiany w katalitycznym zachowaniu różnych katalizatorów Pd tłumaczone są różnicami w elektronowych własnościach, zmianą nośnika lub użyciem modyfikatora [96,100]

Podczas eksperymentów hydroodchlorowania CCl_2F_2 stwierdzono, że Pd osadzony na nośniku [87,105,117] katalizuje w obecności wodoru powstawanie węglowodorów C_2. Kulkarni i inni [89] wykonali porównawcze badania CCl_2F_2, używając jako katalizatorów metali szlachetnych (grupa VIII) osadzonych na węglu aktywnym. Temperatura reakcji wynosiła 523K, a stosunek wodoru do freonu równał się 1. Zauważono, że wszystkie katalizatory dezaktywowały się podczas eksperymentu, a ich aktywność w przeliczeniu na gram metalu malała w następującej kolejności:

$$Pt > Pd >> Ir > Ru \sim Os \sim Rh.$$

Pallad wykazywał największą (~75%) selektywność do produktów oligomeryzacji produkując głównie nasycone i nienasycone węglowodory C_2 i C_3. Dla pozostałych metali szlachetnych selektywność była zdecydowanie mniejsza i nie przekraczała 10%. Wysoką selektywność w kierunku $CF_2=CF_2$ (~25%) obserwowano podczas hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach Pd–Fe/grafit i Pd–Co/grafit, kiedy stosunek freonu do H_2 był większy niż 2 [111].

Katalizator Pt/C wykazywał znikomą selektywność w kierunku produktów oligomeryzacji podczas reakcji $CCl_2F_2 + H_2$ [89]. Dodanie do niego Co spowodowało znaczny wzrost selektywności (do 50%), przy czym głównymi produktami były węglowodory C_2 i C_3. Temperatura reakcji wynosiła 523K, a stosunek $CCl_2F_2:H_2=1:1$. Dla serii katalizatorów Pt–Cu/C selektywność do produktów oligomeryzacji była ściśle związana ze stosunkiem atomowym Pt do Cu [119]. Początkowo niska selektywność z czasem rosła nawet do 70% dla katalizatorów ze stosunkiem Cu/Pt większym od 6. Zarówno nikiel metaliczny, jak i Ni osadzony na różnych nośnikach katalizował reakcję CCl_2F_2 dając z 25–28% selektywnością produkty C_2 [118]. Temperatura reakcji wynosiła 523K, a stosunek $CCl_2F_2:H_2= 1:1$. Wynik ten poprawiało o około 6% dodanie do Ni/C Al, K lub Cu.

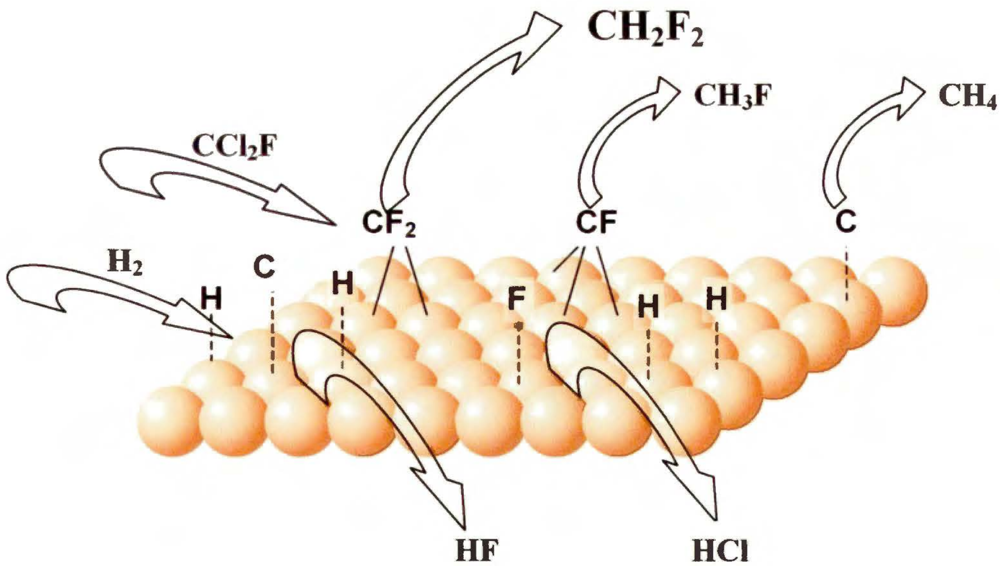
Pierwszym krokiem w powstawaniu węglowodorów, jako produktów reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorach Pd i Pt–Cu [89,119], jest dysocjacja wszystkich połączeń metal – halogen i utworzenie formy węglowej. Powstały atom węgla ulega następnie uwodornieniu do form CH_x, które łączą się na powierzchni w węglowodory C_{2+}.

Pomimo, że produktami pośrednimi mogą być rodniki CH, CH_2 i CH_3, to połączenie ze sobą na powierzchni 2 grup metylowych i utworzenie etanu jest wysoce nieprawdopodobne ze względu na przeszkody steryczne [120], a w konsekwencji bardzo wysoką barierę energetyczną [121]. Tak samo połączenie dwóch grup CH również wydaje się mało prawdopodobne, ponieważ acetylen nie jest diagnozowany wśród produktów oligomeryzacji na katalizatorach Pt–Cu/C [119]. W związku z tym jedynie CH_2 jest prawdopodobnym prekursorem produktów oligomeryzacji. Bariera migracji CH_2 nad powierzchnią metalu jest mała, połączenie dwóch grup metylenowych jest egzotermiczne i nie ma barier energetycznych na drodze tej reakcji [121]. Nie jest wykluczone także połączenie pomiędzy CH i CH_2, i utworzenie formy winylowej. Taka właśnie ścieżka była proponowana dla wzrostu łańcucha węglowego w reakcji Fischera–Tropscha [122].

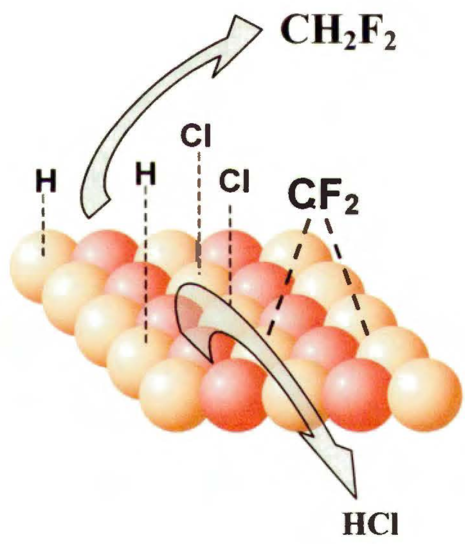
Zaproponowano także, że w przypadku układów Pt–Cu, połączenie rodników węglowych zachodzi na centrach Cu [41,119]. Miedź bowiem jest znana ze swych zdolności do dimeryzacji zaadsorbowanych grup alkilowych pochodzących z dichlorowcopochodnych [123], podczas gdy Pt wykazuje jedynie nieznaczną selektywność w kierunku produktów sprzęgania podczas reakcji $CCl_2F_2+H_2$ [89,124]. W związku z tym rola platyny w katalizatorach Pt–Cu polega na gromadzeniu zapasów zdysocjowanego wodoru potrzebnego do oczyszczania powierzchni Cu z zaadsorbowanych na niej atomów halogenu [119,124].

Reasumując, musi być spełnionych wiele czynników, aby podczas hydroodchlorowania geminalnych halogenopochodnych powstawały duże ilości produktów C_{2+} [89,125]. Po pierwsze szybkość powstawania karbenów musi przekraczać pewne minimum. Jeśli ich koncentracja jest mała, prawdopodobieństwo sprzężenia również jest małe, a głównym produktem staje się CH_4. Po drugie, karbeny muszą być wystarczająco mobilne w celu łączenia się między sobą z większym prawdopodobieństwem niż z atomami wodoru. Po trzecie ciśnienie parcjalne H_2 nie może być zbyt wysokie aby nie powstawał CH_4. Modyfikacja struktury elektronowej atomów metalu może mieć wpływ na zdolności do katalizowania oligomeryzacji CH_x w kierunku wyższych węglowodorów. Halogeny zaś są wyżej elektronoujemne i ich adsorpcja na powierzchni metalu jest związana ze znaczną modyfikacją ich struktury elektronowej.

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono przykłady mechanizmów hydroodchlorowania CCl_2F_2 na powierzchni katalizatora palladowego i na powierzchni wybranego katalizatora stopowego.



Rys. 4. Uproszczony schemat hydroodchlorowania CCl_2F_2 na powierzchni palladu opracowany w oparciu o literaturę [112].



Rys. 5. Uproszczony schemat hydroodchlorowania CCl_2F_2 na powierzchni katalizatora stopowego Pd–Au opracowany w oparciu o literaturę [126].

2.3. Przegląd wybranych metod fizykochemicznych i chemicznych stosowanych w badaniach katalizatorów

Rozdział ten poświęcony jest omówieniu podstaw teoretycznych metod fizykochemicznych i chemicznych, stosowanych podczas wykonywania części eksperymentalnej niniejszej pracy.

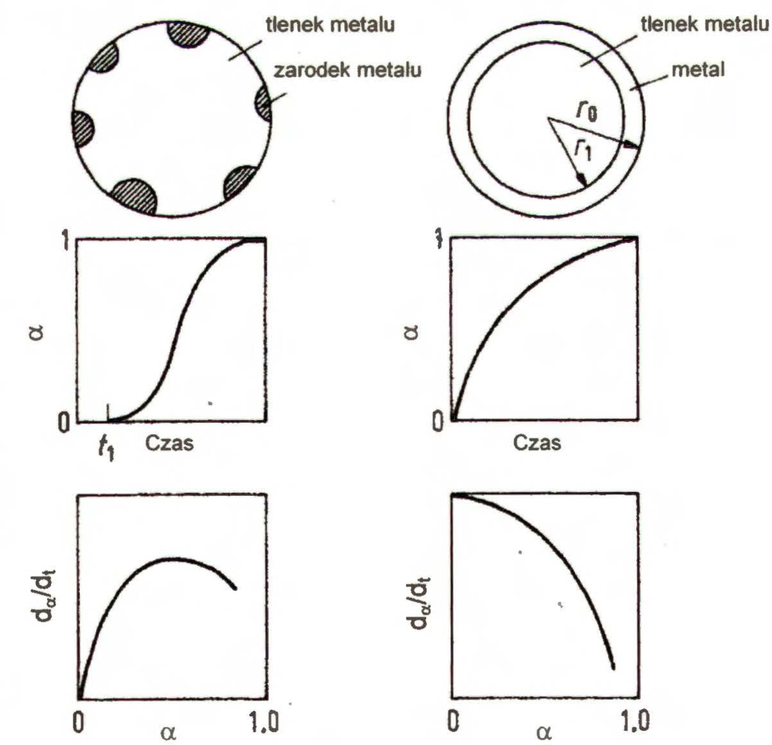
2.3.1. Metody temperaturowo–programowane

2.3.1a. Temperaturowo–programowana redukcja (TPR)

Redukcja jest ważnym etapem w preparatyce katalizatorów. Konsekwencją nieprawidłowego jej wykonania może być spiekanie katalizatora lub brak optymalnego zredukowania. Dla tlenku metalu proces redukcji wodorem można opisać następującym równaniem chemicznym:

$$MO_n + n\,H_2 \rightarrow M + n\,H_2O \qquad (19)$$

W praktyce reakcja ta rozpoczyna się etapem dysocjacyjnej adsorpcji H_2. W zależności od tego, czy jest ona etapem szybkim, czy wolnym w odniesieniu do pozostałych etapów redukcji, wyróżnia się dwa modele redukcji, które zaprezentowano na rysunku 6. Jeżeli dysocjacja wodoru jest etapem wolnym, redukcja opisana jest tzw. modelem zarodkowania (lewa część rysunku) Według tego modelu w pierwszym etapie powstają zarodki zredukowanego metalu, które same stają się centrami na których dysocjuje wodór. Następnie atomowy wodór dyfunduje do sąsiednich miejsc na powierzchni lub w głąb sieci i redukuje tlenek. Zarodki metalu rosną



Rys. 6. Mechanizm redukcji tlenku metalu, α-stopień wyredukowania, dα/dt szybkość redukcji.

trójwymiarowo do momentu aż powstanie powłoka zredukowanego metalu na powierzchni. Wtedy dalsza redukcja przebiega zgodnie z innym modelem – kurczącej się kuli, przedstawionym z prawej strony rysunku 6. Z tym ostatnim mamy do czynienia również wtedy, gdy etap adsorpcji dysocjacyjnej jest bardzo szybki. Istota modelu kurczącej się kuli polega na tym, że zarodki atomów redukowanego metalu powstają szybko na zewnętrznej powierzchni redukowanej cząstki i zwiększają się tworząc powłokę zredukowanego metalu. Dalsza redukcja limitowana jest przez transport tlenu sieciowego na zewnątrz cząstki. W ten sposób stopień redukcji początkowo szybko wzrasta, a potem maleje w miarę wzrostu powłoki metalu [127].

Techniką stosowaną do badania procesów redukcji jest temperaturowo – programowana redukcja. Dostarcza ona wielu cennych informacji, między innymi można dzięki niej określić temperaturę konieczną do pełnej redukcji katalizatora, co z kolei zapobiega spiekaniu lub niecałkowitemu zredukowaniu fazy metalicznej. Na podstawie przebiegu widma TPR (zależności pochłaniania wodoru w funkcji temperatury) możliwe jest także określenie stopnia wymieszania składników w układach bimetalicznych, identyfikacja prekursorów osadzonych na nośniku, a także zdiagnozowanie ich ewentualnego oddziaływania z nośnikiem. Z kolei zarejestrowanie kilku zmian intensywności widma świadczy o istnieniu faz o różnej redukowalności.

Eksperyment TPR wykonuje się w aparaturze przepływowej. Przez katalizator umieszczony w reaktorze przepływa mieszanina redukująca. Zazwyczaj stosuje się mieszaninę 5%H_2/Ar, dzięki czemu uzyskuje się najkorzystniejszą różnicę w przewodności cieplnej pomiędzy gazem nośnym a reagentem – wodorem. W tym czasie katalizator jest także ogrzewany z zachowaniem liniowego wzrostu temperatury (zwykle 0.1 do 20°C/min). Szczegóły dotyczące eksperymentów przedstawiono w rozdziale 4.6.

2.3.1.b. Temperaturowo–programowany rozkład fazy wodorkowej (TPHD).

Pallad posiada specyficzną własność, dzięki której w określonych warunkach ciśnienia i temperatury może się przekształcać w fazę wodorkową β–PdH. Stosunek H/Pd zależy od wielu czynników, między innymi od ciśnienia wodoru, temperatury nasycania wodorem oraz stopnia dyspersji palladu [128]. Na stabilność fazy β–PdH często ma wpływ wprowadzenie drugiego metalu [129]. Położenie i intensywność piku wodorkowego w widmie TPHD jest miarą zarówno stabilności fazy wodorkowej, jak i stosunku H/Pd

w fazie. Jest to technika niezwykle przydatna w diagnozowaniu homogeniczności układów stopowych i takie było jej zastosowanie w tym przypadku. Szczegóły dotyczące pomiarów zamieszczono w rozdziale 4.4.3.

2.3.1.c. Analiza depozytów na katalizatorach metodą temperaturowo–programowanego uwodornienia (TPU) z użyciem spektrometru masowego

Spektrometria masowa jest metodą badania substancji przy pomocy widma mas atomów i cząsteczek wchodzących w jej skład. Istota metody polega na tym, że zjonizowane atomy lub cząsteczki substancji są rozdzielane ze względu na wartość stosunku m/z (m–masa, z–ładunek jonu) i rejestrowane oddzielnie za pomocą spektrometru masowego. Z otrzymanego widma mas wyznacza się wartości mas oraz względną zawartość składników badanej substancji. Początkowo zadaniem spektrometrii masowej było badanie składu izotopowego pierwiastków oraz precyzyjne wyznaczanie mas atomów. Od pierwszych doświadczeń Thomsona w początkach XX w. spektrometria masowa uległa znacznym przemianom. Obecnie znalazła ona szerokie zastosowanie jako ogólna metoda analityczna, stosowana w fizyce doświadczalnej, chemii, biologii molekularnej, technice czy też w ochronie środowiska.

W niniejszej pracy metodę spektrometrii masowej wykorzystano przede wszystkim do badań TPU katalizatorów po reakcji. Celem tych badań było sprawdzenie, czy reakcja katalityczna prowadzi do osadzania się na powierzchni katalizatora depozytów, na przykład w postaci węgla, chloru czy fluoru. Zapewnienie przepływu mieszanki wodór/gaz inertny przez złoże katalizatora oraz liniowy narost temperatury umożliwiały desorpcję gazowych produktów uwodornienia depozytów powstałych podczas hydroodchlorowania. Szczegóły związane z pomiarami oraz schemat aparatury użytej do badań, znajdują się w rozdziale 4.6.

2.3.2. Chemisorpcja

Celem pomiaru dyspersji metalu D na nośniku jest ustalenie stosunku ilości atomów metalu na powierzchni (N_s) do całkowitej ilości atomów metalu (N_T) w badanym układzie:

$$D = N_S/N_T$$

Selektywna chemisorpcja gazów jest jedną z najskuteczniejszych, a zarazem najczęściej stosowanych metod wyznaczania dyspersji fazy aktywnej – metalu. W procesie

chemisorpcji cząsteczki lub atomy łączą się z powierzchnią, tworząc wiązania chemiczne, najczęściej kowalencyjne. Typowe wartości entalpii chemisorpcji wynoszą około 200 kJ/mol; za wyjątkiem szczególnych przypadków, adsorpcja chemiczna jest procesem egzotermicznym.

Dany gaz jest chemisorbowany w warunkach umożliwiających powstawanie jego monowarstwy na powierzchni metalu. Do pomiarów stosuje się zarówno aparatury statyczne, jak i impulsowe, a uzyskane wyniki nie różnią się między sobą tylko wtedy, gdy adsorpcja w aparaturze impulsowej zachodzi szybko i nieodwracalnie.

Do określenia liczby atomów metalu na powierzchni katalizatora niezbędna jest znajomość stechiometrii chemisorpcji. Na przykład chemisorpcja wodoru zachodzi z dysocjacją na metalach grupy VIII, dlatego przyjmuje się, że jeden atom chemisorbowanego wodoru przypada na jeden atom powierzchniowy metalu [130–132]. Przy stosowaniu wodoru jako adsorbatu należy pamiętać o dobraniu warunków uniemożliwiających tworzenie się fazy wodorkowej, absorpcji wodoru, czy też migracji zaadsorbowanego wodoru na nośnik (spillover) [133]. Kiedy adsorbatem jest tlen lub tlenek węgla stechiometria może być różna dla różnych metali, a dodatkowo zmieniać się ze zmianą wielkości krystalitów. Dla przykładu adsorpcja tlenku węgla (II) zachodzi w dwóch formach – liniowej i mostkowej i w zależności od tego M/CO=1 lub 2 [17] .Kiedy pomiary wykonuje się dla układów bimetalicznych należy dodatkowo mieć na uwadze, czy własności chemisorpcyjne obu metali są podobne, czy tylko jeden z nich ma zdolność chemisorbowania danego adsorbatu, oraz uwzględnić różnice we własnościach chemisorpcyjnych badanych metali względem adsorbujących się gazów.

Wyznaczenie dyspersji metalu umożliwia obliczenie średnicy cząstek metalu, w nm. Dla palladu wykorzystuje się poniższy wzór [132]:

$$d_M = 1.12/(H/M_{total}) = 1.12/D_H$$

gdzie:

d_M – średnica cząstek metalu wyrażona w nm

H – ilość zaadsorbowanych moli wodoru atomowego

M_{total} – całkowita liczba moli metalu w próbce

D_H – dyspersja metalu wyznaczona metodą selektywnej chemisorpcji wodoru

2.3.3. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD)

Dyfrakcja promieni rentgenowskich (X–ray Diffraction) jest techniką niezwykle przydatną w katalizie do analizy fazowej katalizatorów, a dokonuje się tego w oparciu o równanie Bragga:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

gdzie:

n – jest to liczba całkowita określająca rząd refleksu,

λ – oznacza długość fali promieni rentgenowskich,

d – jest odległością między równoległymi płaszczyznami sieciowymi powodującymi powstanie refleksu,

θ – jest kątem między padającym promieniowaniem rentgenowskim i normalną do odbijającej płaszczyzny sieci krystalicznej, kąt odbicia.

W ten sposób znając długość fali i mierząc kąt odbłysku można z niego wyznaczyć odległość między płaszczyznami sieciowymi d w krysztale, a ponieważ każda substancja krystaliczna ma charakterystyczny dla siebie zespół odległości d (w formie stabelaryzowanej), umożliwia to identyfikację danej fazy. Metoda ta okazuje się także niezwykle przydatna do identyfikacji różnych faz dla układów wieloskładnikowych, a także w diagnozowaniu obecności faz metastabilnych, powstałych w wyniku reakcji katalitycznej.

Dyfrakcja promieni rentgenowskich jest także wykorzystywana do wyznaczania wielkości krystalitów. Ponieważ w układach metal/nośnik wielkość krystalitów nie przekracza 0.1 μm, a obszar zainteresowań obejmuje także określanie zniekształceń sieciowych, najlepiej sprawdzają się metody oparte na analizie profili linii dyfrakcyjnej. Metody, w których wykorzystuje się do pomiaru szerokość linii nazywane są metodami aproksymacji. Podstawą metody opartej na pomiarze szerokości linii dyfrakcyjnej jest wzór Scherrera:

$$\beta_k = K\lambda / D_{hkl} \cos\theta_{hkl}$$

gdzie:

β_k – oznacza szerokość refleksu zależną od wielkości krystalitów [Rad],

K – jest to stała bliska jedności, stała Scherrera,

λ – oznacza długość fali promieniowania rentgenowskiego [Å],

D_{hkl} – to średni wymiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (hkl), [Å],

θ_{hkl} – to kąt odbłysku.

Na szerokość refleksu dyfrakcyjnego wpływają, oprócz wielkości krystalitów, zniekształcenia sieciowe drugiego rodzaju, czynniki aparaturowe i inne przyczyny. Z tego względu istnieje konieczność wydzielania z całkowitej eksperymentalnej szerokości linii tej części, która pochodzi od rozmiarów krystalitów [17,134]. W pracy wykorzystano technikę XRD do określenia dyspersji metalu na powierzchni katalizatorów nośnikowych oraz do identyfikacji faz powstających w wyniku hydroodchlorowania halogenopochodnych węglowodorów.

2.3.4. Spektroskopia elektronów do analizy chemicznej (ESCA)

Spektroskopia elektronów obejmuje badanie rozkładu energii w widmie elektronów emitowanych przez atomy i cząsteczki. W zależności od położenia wybitych elektronów w atomie lub od sposobu wybijania z niego elektronów rozróżnia się np. spektroskopię elektronów rdzenia atomowego, spektroskopię elektronów walencyjnych, spektroskopię fotoelektronów wybijanych promieniowaniem z zakresu UV lub promieniowaniem rentgenowskim [135].

XPS (X–ray Photoelecton Spectroscopy), zwana jest także spektroskopią elektronów do analizy chemicznej i oznaczona akronimem ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). W technice tej promieniowanie rentgenowskie o dostatecznie dużej energii powoduje jonizację i połączoną z tym emisję elektronów z wewnętrznych powłok elektronowych atomów próbki. W metodzie XPS wykorzystuje się efekt fotoelektryczny, który polega na całkowitej absorpcji fotonu i emisji elektronu orbitalnego tzw. fotoelektronu, którego energia opisana jest wzorem:

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi$$

gdzie:

E_k – oznacza energię kinetyczną fotoelektronu,

h – jest stałą Plancka,

ν – jest częstotliwością promieniowania wzbudzającego,

E_b – to energia wiązania fotoelektronu w odniesieniu do poziomu Fermiego próbki,

Φ – jest pracą wyjścia elektronu z materiału (przyrządu).

Energia wiązania E_b jest wielkością charakterystyczną dla elektronu danego pierwiastka i może służyć do jego identyfikacji. Ponadto jest wielkością zależną od sposobu wiązania

w cząsteczce atomu emitującego elektron. Dlatego też z elektronowego widma energetycznego można otrzymać informacje nie tylko o składzie, ale również o otoczeniu chemicznym atomu, ponieważ każdy rodzaj wiązań chemicznych wpływa na energię wiązania elektronów w atomie.

Stosując spektroskopię fotoelektronów XPS można badać w sposób niedestrukcyjny zarówno powierzchnię ciał stałych jak i zaadsorbowane na nich substancje. Fotoelektrony emitowane są z maksymalnej głębokości 5 nm, bowiem elektrony położone głębiej pod powierzchnią próbki mają niewielkie szanse na wydostanie się na zewnątrz. Z tego względu XPS jest techniką powszechnie używaną do badania powierzchni. Za pomocą tej metody można wykryć praktycznie wszystkie pierwiastki znajdujące się w badanej substancji, określić stosunek udziału poszczególnych atomów, ustalić stopień utlenienia pierwiastka oraz strukturę cząsteczek nieorganicznych i organicznych na podstawie położenia, intensywności i przesunięć chemicznych linii w widmie fotoelektronów.

Z tego względu XPS okazuje się niezwykle użyteczne również w katalizie. Dla przykładu z porównania natężeń widm XPS składników próbki można wnioskować o stopniu dyspersji cząsteczek metalu osadzonych na nośniku [136]. Z uwagi na dużą czułość powierzchniową technika ta okazuje się być świetnym narzędziem również do monitorowania chemicznych zmian podczas traktowania katalizatora, do identyfikacji indywiduów prekursorów po preparatyce i obróbce, a także do charakteryzacji katalizatorów wielometalicznych (np. do określenia stanu dodatkowego składnika, czy segregacji powierzchniowej). W pracy metoda spektroskopii fotoelektronów wykorzystana została do analizy stanu zredukowania prekursorów, a wyniki znajdują się w rozdziale 5.7.2.

2.3.5. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Podstawą TEM (Transmission Electron Microscopy) są zasady optyki odnoszące się do wiązki elektronów o wysokiej energii jako zespołu fal o określonej długości. Ta wiązka elektronów pierwotnych, zogniskowana przez soczewki elektromagnetyczne, przechodzi przez cienką próbkę o grubości poniżej kilkuset nanometrów i daje po przejściu przez układ soczewek obiektywu obraz próbki. Ten obraz powstaje w wyniku rejestracji elektronów nierozproszonych lub elektronów rozproszonych sprężyście i ich dyfrakcji. Metoda ta pozwala na określenie wielkości krystalitów na powierzchni nośnika, a także na obserwacje stopnia uporządkowania struktury i defektów liniowych.

3. Cel Pracy

Od 1995 roku w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN prowadzone są badania nad reakcjami hydroodchlorowania związków organicznych zawierających chlor. Ich myślą przewodnią jest znalezienie takich układów katalitycznych, które umożliwiłyby z dobrą selektywnością przekształcenie związków szkodliwych dla środowiska w związki nieszkodliwe i mające znaczenie ekonomiczne, a także zrozumienie mechanizmów zachodzących procesów.

Cele postawione w niniejszej pracy to:

- modyfikacja katalitycznych własności palladu poprzez wprowadzenie do niego innego metalu (Pt, Co, Cu, Au, Si) w kierunku poprawy selektywności odpowiednio do C_2H_4 w reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu i CH_2F_2 w reakcji hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu

- zbadanie wpływu prekursorów wykorzystanych do preparatyki na własności katalityczne układu 2%wag.Ni/C i stopów Pd–Ni w reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu

- zbadanie wpływu zmiany procentowych udziałów atomowych metali tworzących fazę aktywną katalizatorów na własności katalityczne układów stopowych

- zbadanie wpływu nośnika (SiO_2 oraz $C_{sibunit}$) na zachowanie fazy aktywnej katalizatorów palladowych i miedziowych oraz bimetalicznych układów palladowo – miedziowych w reakcji hydroodchlorowania 1,2–DCE.

4. Część doświadczalna

4.1. Przygotowanie nośnikowych katalizatorów mono – i bimetalicznych

Podczas realizacji niniejszej pracy wykonano preparatykę katalizatorów mono– i bimetalicznych, o ogólnym wzorze:

$$xPd_yB_{(100-y)}/\text{ Nośnik}$$

gdzie:

x – oznacza całkowitą, nominalną zawartość metalu w katalizatorze, wyrażoną w % wagowych,

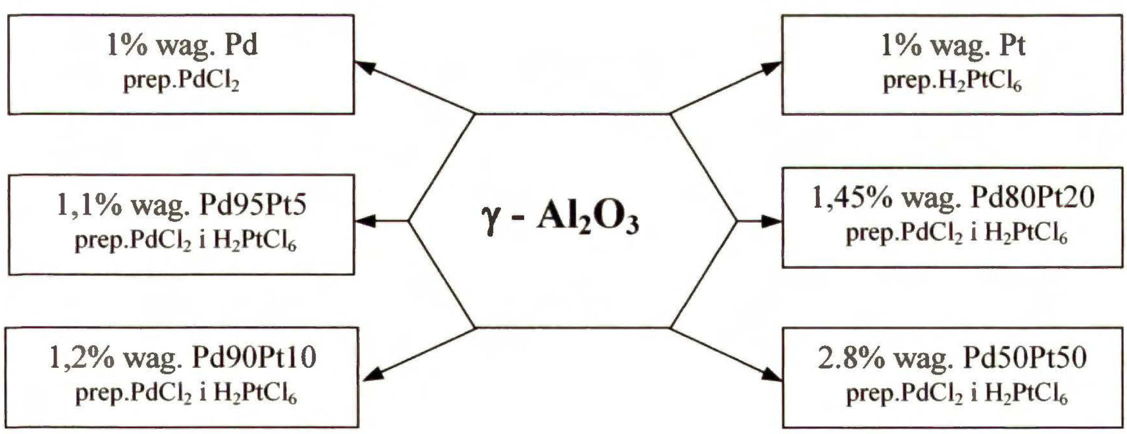
y – oznacza % atomowy palladu w fazie metalicznej,

B – inny metal (Pt, Au, Co, Cu, Ni),

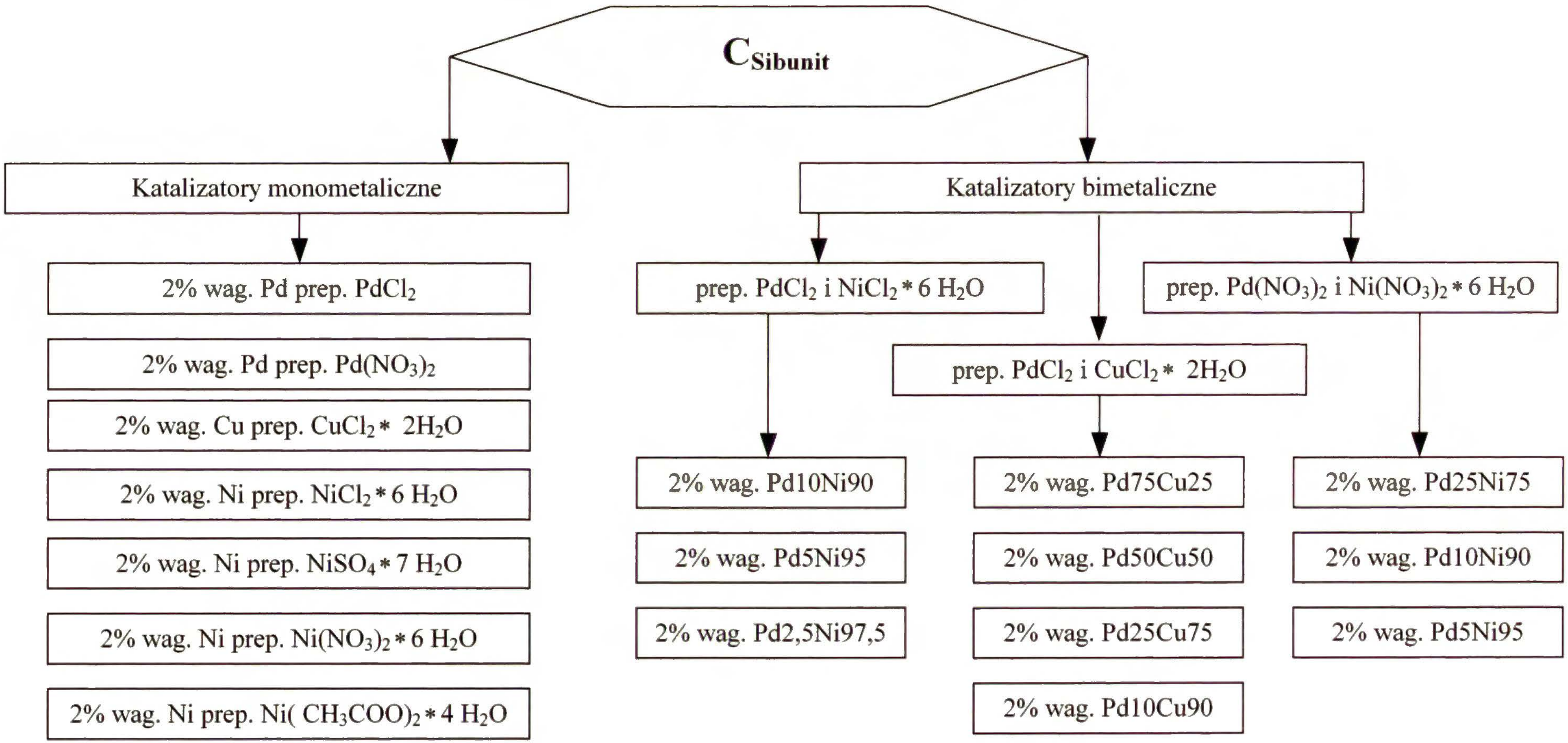
Nośnik– węgiel aktywny $C_{sibunit}$, γ–Al_2O_3.

Zestawienie wszystkich preparowanych układów katalitycznych, sklasyfikowanych pod kątem użytego nośnika, pokazano na rysunkach 7a i 7b.

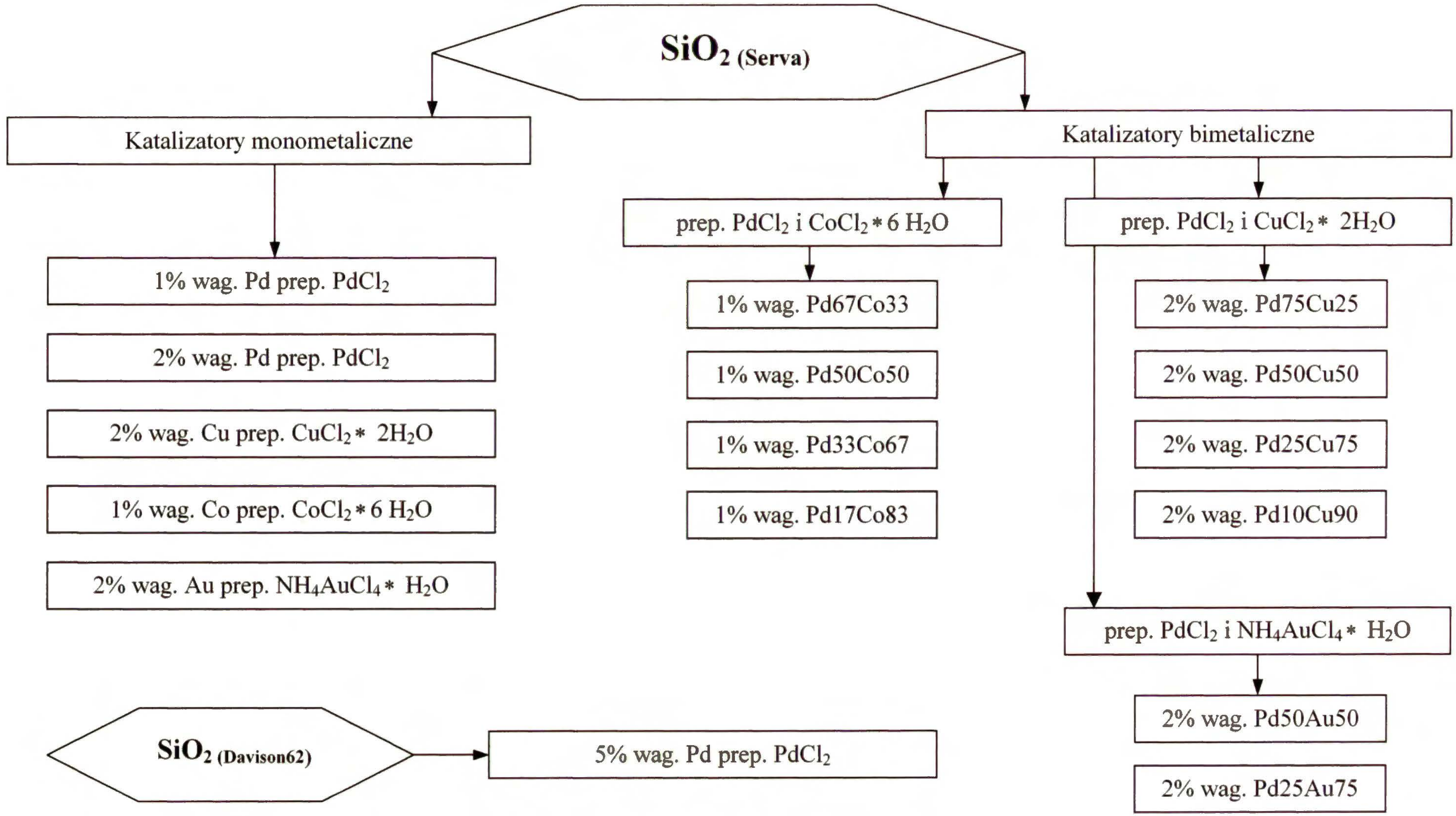
Do badań wykorzystano również układy katalityczne pochodzące z innych źródeł, a ich zestawienie przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 7a. Katalizatory na bazie γ–Al_2O_3 użyte w hydroodchlorowaniu CCl_2F_2 i 1,2–$C_2H_4Cl_2$.



Rys. 7b. Katalizatory na bazie węgla aktywnego $C_{Sibunit}$ użyte w hydroodchlorowaniu 1,2–dichloroetanu.



Rys. 8. Katalizatory z innych źródeł preparowane na bazie SiO_2 (Serva) i SiO_2 (Davison62).

4.2. Opis własności nośników użytych do preparatyki katalizatorów

Do preparatyki katalizatorów użyto dwóch nośników:

- tlenku glinu γ–Al_2O_3
- węgla aktywnego Sibunit

Szczegółowe dane zawierające ich opis przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wykaz nośników użytych do preparatyki katalizatorów.

Nośnik	Dane techniczne	Producent
γ–Al_2O_3	Powierzchnia właściwa 240m^2/g, objętość porów 0.8 cm^3/g, frakcja ziaren 75÷120 mesh, czystość 98.5% γ–Al_2O_3 i 1.5% H_2O	Alumina Catalyst Shell S 618
$C_{Sibunit}$	Syntetyczny węgiel aktywny, powierzchnia właściwa 387 m^2/g, objętość porów 0.75 cm^3/g, średni rozmiar porów około 7 nm	Nowosybirsk

Obydwa nośniki zostały poddane przedwstępnej obróbce, która miała na celu usunięcie zanieczyszczeń, a w przypadku γ–Al_2O_3 również modyfikację struktury.

W celu przygotowania tlenku glinu γ–Al_2O_3 zastosowano następującą procedurę:

1. rozdrobnienie przy użyciu moździerza,
2. przesianie przez sita w celu uzyskania właściwej frakcji ziaren,
3. przemywanie wodą redestylowaną,
4. dwukrotne przemywanie roztworem 0.1N HNO_3,
5. przemywanie wodą redestylowaną do momentu uzyskania odczynu obojętnego przesączu,
6. suszenie w powietrzu przez 12 godzin w temperaturze 90°C,
7. wygrzewanie w temperaturze 550°C przez okres 3 godzin.

Węgiel aktywny Sibunit poddano następującej obróbce:

1. gotowanie przez 3 godziny w mieszaninie 5%HF i 15%HCl przygotowanej przez rozcieńczenie stężonych kwasów wodą redestylowaną,
2. przemywanie nośnika gorącą wodą redestylowaną do momentu całkowitego zaniku jonów Cl^- w przesączu (reakcja testująca z 0.1N $AgNO_3$),
3. suszenie w powietrzu przez 20 godzin w temperaturze 50°C i przez następne 20 godzin w temperaturze 60°C.

Nośnikami dla katalizatorów z innych źródeł były:

- krzemionka SiO_2 Serva,
- krzemionka SiO_2 Davison 62,

a dane techniczne przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wykaz nośników użytych do preparatyki katalizatorów z innych źródeł.

Nośnik	**Dane techniczne**	**Producent**	**Odnośnik literaturowy**
SiO_2 Serva	Objętość porów 0.8 cm^3/g, frakcja ziaren 80÷100 mesh	Serva	[137]
SiO_2 Davison	Davison Grade 62, powierzchnia właściwa 340 m^2/g, objętość porów 1.15 cm^3/g, frakcja ziaren 75÷120 mesh	Davison	[137,138]

4.3. Metodyka preparatyki katalizatorów

Wszystkie katalizatory preparowano metodą impregnacji kapilarnej nośnika wodnymi roztworami soli odpowiednich metali. Wykaz odczynników chemicznych użytych do przygotowania nośników oraz do preparatyki katalizatorów zawiera tabela 5.

Tabela 5. Wykaz odczynników użytych podczas wykonywania pracy.

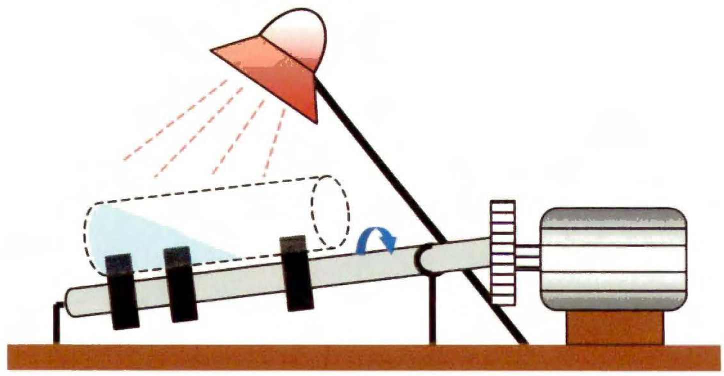
Wzór chemiczny	Dane techniczne	Producent
HNO_3	cz.d.a	Chempur Piekary Śląskie
HF	cz.d.a 40%, 1.13 g/cm^3	POCh Gliwice
HCl	cz.d.a 35–38%, 1.19 g/cm^3	Chempur Piekary Śląskie
$PdCl_2$	cz.d.a	POCh Gliwice
Pd drut	Grade1	Johnson–Mattey
Pt drut	Grade1	Johnson–Mattey
$CuCl_2 * 2H_2O$	cz.d.a	POCh Gliwice
Ni proszek	Grade1	Johnson–Mattey
$CoCl_2 * 6\ H_2O$	cz.d.a	POCh Gliwice
$NiCl_2 * 6\ H_2O$	cz.d.a	Chempur Piekary Śląskie
$Ni(NO_3)_2 * 6\ H_2O$	Grade1	Johnson–Mattey
$NiSO_4 * 7\ H_2O$	cz.d.a	POCh Gliwice
$Ni(CH_3COO)_2 * 4\ H_2O$	cz.d.a	POCh Gliwice

4.3.1. Katalizatory monometaliczne

4.3.1.1. Katalizator 1%Pd/γ–Al_2O_3

Odważoną porcję nośnika γ–Al_2O_3 umieszczono w zlewce i zadano roztworem impregnującym, przygotowanym przez rozpuszczenie w wodzie redestylowanej uprzednio odważonej ilości $PdCl_2$, tak aby zawartość palladu w katalizatorze wynosiła 1% wagowy.

W celu zapewnienia równomiernego kontaktu nośnika z roztworem, zlewkę z katalizatorem przeniesiono do specjalnie przygotowanego urządzenia zwanego „wirującą zlewką", przedstawionego na rysunku 9. Tam preparat, pod kątem 60°, obracał się z regulowaną prędkością, przy jednoczesnym ogrzewaniu lampą promiennikową. Katalizator suszono 24 godziny. Po tym czasie uzyskano sypki preparat, który umieszczono w szczelnie zamkniętym naczyniu w eksykatorze.



Rys. 9. „Wirująca zlewka"–zestaw służący do preparatyki katalizatorów metodą impregnacji.

4.3.1.2. Katalizator 1%Pt/γ–Al_2O_3

Katalizator 1%Pt/γ–Al_2O_3 preparowany był przez zadanie nośnika roztworem H_2PtCl_6. Roztwór impregnujący otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości drucika platynowego w mieszaninie stężonych kwasów: HCl i HNO_3 (dane dotyczące kwasów znajdują się w tabeli 5).

W tym celu do kolbki okrągłodennej wprowadzono drucik platynowy o masie odpowiadającej 1% wagowemu platyny w katalizatorze oraz mieszaninę wyżej wymienionych kwasów, pozostających ze sobą w stosunku objętościowym 10:1.

Całość umieszczono w łaźni wodnej i utrzymywano w temperaturze 95°C przez okres 180 minut. Po upewnieniu się, że cały drucik uległ rozpuszczeniu dodano 0.2 cm^3 stężonego kwasu solnego, aby usunąć z roztworu związki azotu. Kolbkę z cieczą pozostawiono w łaźni wodnej jeszcze na okres około 30 minut. W ten sposób uzyskano żółto – brązową oleistą ciecz, którą następnie rozcieńczono wodą redestylowaną do objętości wynikającej z wymogów preparatyki metodą impregnacji kapilarnej. Tak przygotowanym roztworem impregnującym zalewano uprzednio odważoną ilość nośnika, a następnie suszono w obracającej się zlewce z lampą promiennikową analogicznie jak w p. 4.3.1.1.

4.3.1.3. Katalizatory 2%Pd/$C_{Sibunit}$

Wykonano dwa katalizatory 2%Pd/$C_{Sibunit}$ stosując różne prekursory palladu.

1. W pierwszym przypadku do zlewki z odważonym węglem aktywnym $C_{Sibunit}$ dodano wodny roztwór $PdCl_2$, o stężeniu wynikającym z założonej nominalnej zawartości

2% wag. palladu w gotowym preparacie. W celu zapewnienia równomiernego wymieszania, zlewkę obracano z regulowaną prędkością i suszono z wykorzystaniem lampy promiennikowej tak jak to opisano dla katalizatora 1%Pd/γ–Al_2O_3.W ten sposób otrzymano katalizator 2%Pd(C)/$C_{Sibunit}$

2. W drugim przypadku preparatykę przeprowadzono przez impregnację nośnika roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie drucika palladowego w kwasie azotowym.

W tym celu odpowiednią masę drucika palladowego umieszczono w kolbie i zalano objętością stężonego kwasu azotowego (V) wynikającą ze stechiometrii reakcji

$$3Pd + 8HNO_3 \rightarrow 3Pd(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \qquad (20)$$

Następnie katalizator suszono analogicznie jak w p. 4.3.1.1. Otrzymano 2%Pd(N)/$C_{Sibunit}$.

4.3.1.4. Katalizator 2%Cu/ $C_{Sibunit}$

Odważoną porcję nośnika $C_{Sibunit}$ zadano roztworem impregnującym, przygotowanym przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości $CuCl_2$*$2H_2O$ w wodzie redestylowanej. Następnie preparat suszono według procedury opisanej w p. 4.3.1.1.

4.3.1.5. Seria katalizatorów 2%Ni/$C_{Sibunit}$

Serię czterech katalizatorów 2%Ni/$C_{Sibunit}$ preparowano metodą impregnacji kapilarnej węgla aktywnego $C_{Sibunit}$ wodnymi roztworami następujących soli:

- $NiCl_2 * 6\,H_2O$
- $Ni(NO_3)_2 * 6\,H_2O$
- $NiSO_4 * 7\,H_2O$
- $Ni(CH_3COO)_2 * 4\,H_2O$

Dane dotyczące poszczególnych odczynników przedstawiono w tabeli 5. Określoną porcję nośnika umieszczano w zlewce i zalewano taką objętością wodnego roztworu soli aby w otrzymanym katalizatorze otrzymać 2% wagowe niklu. Każdy z czterech katalizatorów niklowych suszono przez okres około 20 godzin przy użyciu „wirującej zlewki” z lampą promiennikową (rys. 9).

4.3.2. Katalizatory monometaliczne pochodzące z innych źródeł

Oprócz wyżej przedstawionych katalizatorów, do badań w reakcji hydroodchlorowania związków organicznych użyto także układów katalitycznych preparowanych w latach wcześniejszych w Zakładzie Katalizy na Metalach. Opis katalizatorów wraz z odnośnikami literaturowymi zawierającymi szczegóły ich preparatyki znajduje się w tabeli 6.

Tabela 6. Dane dotyczące monometalicznych katalizatorów z innych źródeł.

Katalizator	Nośnik	Metoda preparatyki	Odczynniki	Odnośnik literaturowy
1%Pd/SiO_2	SiO_2Serva	Impregnacja mokra	$PdCl_2$	[137]
2%Pd/SiO_2	SiO_2 Serva	Impregnacja kapilarna	$PdCl_2$	[137]
5% Pd/SiO_2	SiO_2Davison	Impregnacja kapilarna	$PdCl_2$	[138]
1%Co/SiO_2	SiO_2 Serva	Impregnacja mokra	$CoCl_2 * 6H_2O$	[137]
2%Cu/SiO_2	SiO_2 Serva	Impregnacja kapilarna	$CuCl_2 * 2H_2O$	[137]
2%Au/SiO_2	SiO_2 Serva	Impregnacja kapilarna	$NH_4AuCl_4 * H_2O$	[138]

4.3.3. Katalizatory bimetaliczne

4.3.3.a. Motywacja wyboru metalu – modyfikatora

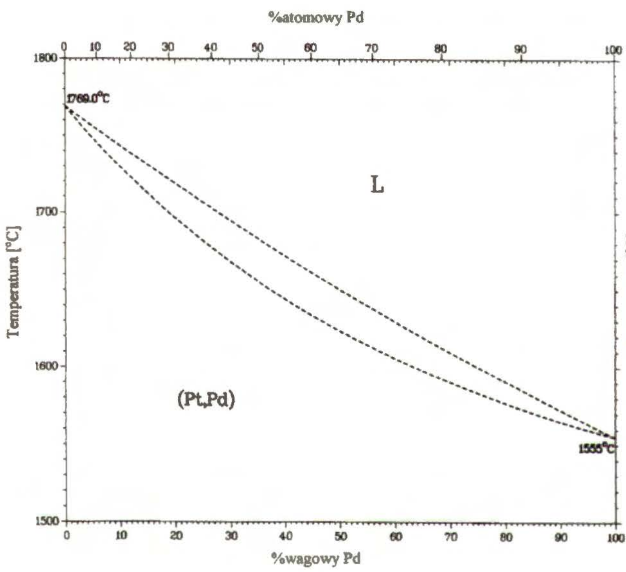
Zgodnie z koncepcją pracy, preparatyka katalizatorów bimetalicznych ograniczyła się do układów zawierających w składzie pallad, a wybór drugiego składnika metalicznego był uwarunkowany trzema podstawowymi przesłankami.

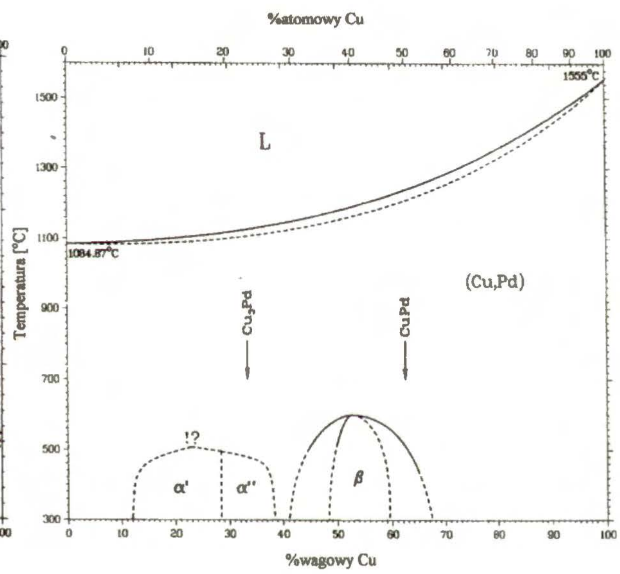
- Po pierwsze, wybierano układy które potencjalnie mogłyby znaleźć zastosowanie praktyczne jako katalizatory.
- Po drugie, zdecydowano się na preparatykę takich układów stopowych, w których występuje pełna mieszalność w fazie stałej palladu z drugim metalem (rys. 10).

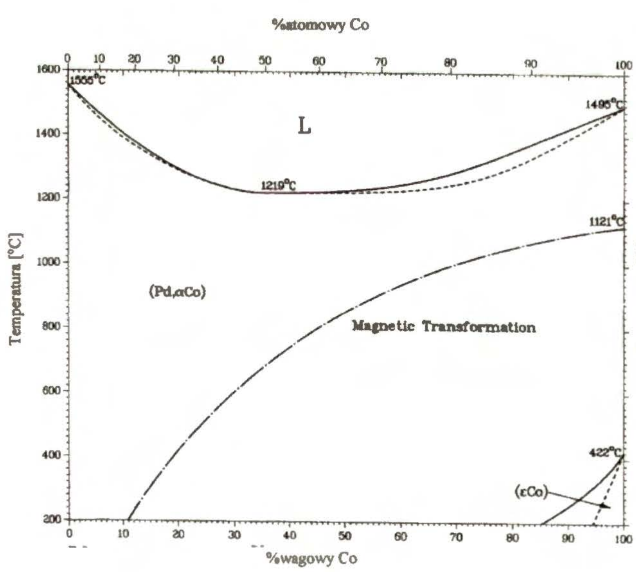
- Po trzecie, dodawany do palladu metal musiał w istotny sposób różnić się od niego własnościami, dzięki czemu przeprowadzona reakcja katalityczna mogła stać się dobrą sondą katalityczną.

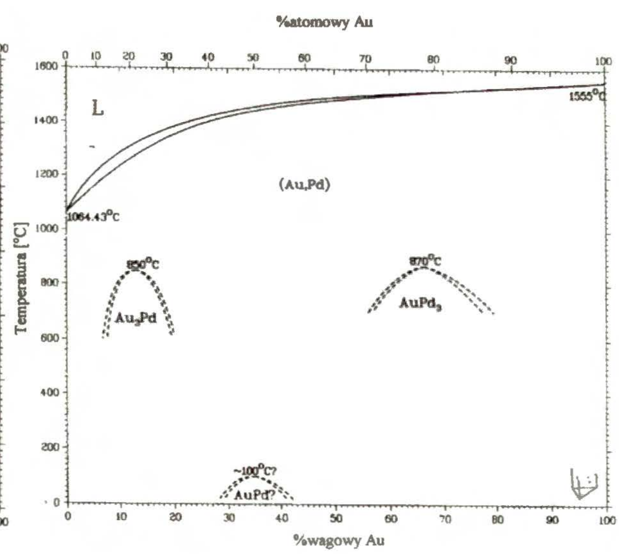
Te wymagania spełniały następujące układy bimetaliczne: Pd–Pt, Pd–Cu i Pd–Ni, a opis preparatyki tych obiektów zamieszczono poniżej w podrozdziałach 4.3.3.1, 4.3.3.2 i 4.3.3.3.

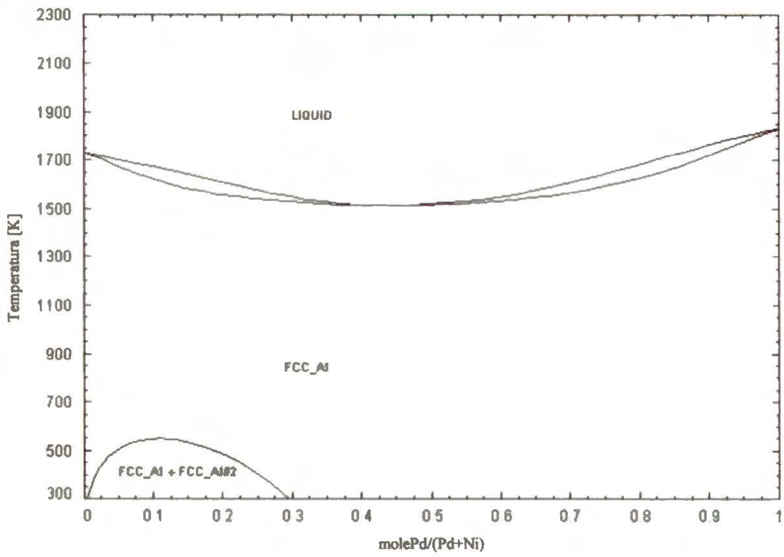
W pracy wykorzystano także katalizatory bimetaliczne pochodzące z innych źródeł: Pd–Au, Pd–Co, a przy podjęciu decyzji o zastosowaniu ich w reakcji hydroodchlorowania również kierowano się wyżej wymienionymi przesłankami.











Rys. 10. Wykresy fazowe stopów Pd–Pt, Pd–Cu, Pd–Co, Pd–Au [139]oraz Pd–Ni na podstawie http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/.

4.3.3.1. Preparatyka katalizatorów Pd–Pt na γ–Al_2O_3

Bimetaliczne katalizatory Pd–Pt na γ–Al_2O_3 preparowano metodą koimpregnacji kapilarnej (ang. incipient wetness coimpregnation). Przed etapem impregnacji nośnik suszono w suszarce w temperaturze 100°C przez 20 godzin. Następnie, odważoną ilość γ–Al_2O_3 umieszczono w zlewce i zalano mieszaniną wodnych roztworów zawierających odpowiednią ilość obu metali. Źródłem jonów palladu był wodny roztwór $PdCl_2$, zaś źródłem platyny był roztwór przygotowany przez rozpuszczenie drucika platynowego w mieszaninie gorących, stężonych kwasów: solnego i azotowego (w stosunku objętościowym 10:1). Szczegółowa procedura rozpuszczania drucika platynowego opisana jest w punkcie 4.3.1.2., dotyczącym preparatyki katalizatora 1%Pt/γ–Al_2O_3. W celu zapewnienia równomiernego kontaktu nośnika z roztworem, zlewkę obracano z regulowaną prędkością, z jednoczesnym naświetlaniem lampą promiennikową (rys. 9).

W ten sposób otrzymano cztery katalizatory bimetaliczne o następującym procencie wagowym i składzie atomowym fazy metalicznej:

- 1.10% wag. Pd95Pt5
- 1.20% wag. Pd90Pt10
- 1.45% wag. Pd80Pt20
- 2.80% wag. Pd50Pt50

4.3.3.2. Preparatyka katalizatorów Pd–Cu na $C_{Sibunit}$

Serię katalizatorów Pd–Cu preparowano metodą koimpregnacji kapilarnej. W tym celu odważoną ilość węgla aktywnego umieszczono w zlewce i zalano roztworem przygotowanym przez rozpuszczenie soli $PdCl_2$ i $CuCl_2*2H_2O$ w wodzie redestylowanej. Masa obydwu soli została dobrana tak aby sumaryczna zawartość metalu w otrzymanym katalizatorze wynosiła 2% wagowe. Po etapie impregnacji każdy z czterech preparowanych w ten sposób katalizatorów suszono przy użyciu „ wirującej zlewki" i lampy promiennikowej (rys.9) przez 20 godzin. W ten sposób otrzymano układy katalityczne różniące się między sobą składem atomowym fazy metalicznej:

- 2% wag. Pd75Cu25
- 2% wag. Pd50Cu50
- 2% wag. Pd25Cu75
- 2% wag. Pd10Cu90

4.3.3.3. Preparatyka katalizatorów Pd–Ni na $C_{Sibunit}$

Wykonano dwie serie katalizatorów Pd–Ni :

- (N)–preparowaną z użyciem roztworów $Pd(NO_3)_2$ i $Ni(NO_3)_2*6\ H_2O$
- (C)–preparowaną z użyciem roztworów $PdCl_2$ i $NiCl_2*\ 6\ H_2O$

Wszystkie katalizatory preparowano metodą koimpregnacji kapilarnej, a udział procentowy fazy metalicznej wynosił 2%. Katalizatory różniły się między sobą składem atomowym fazy metalicznej:

Seria (N)

- 2% wag Pd25Ni75
- 2% wag Pd10Ni90
- 2% wag Pd5Ni95

Seria (C)

- .2% wag Pd25Ni75
- 2% wag Pd5Ni95
- 2% wag Pd2.5Ni97.5

W celu zapewnienia równomiernego kontaktu nośnika z roztworem, każdorazowo, zlewkę umieszczano pod kątem 60° i obracano z regulowaną prędkością, przy jednoczesnym naświetlaniu lampą promiennikową. Preparaty suszono w ten sposób przez okres około 20 godzin, a po tym czasie umieszczano w szczelnym naczyniu w eksykatorze.

4.3.4. Preparatyka katalizatorów bimetalicznych pochodzących z innych źródeł

Podobnie jak w przypadku układów monometalicznych, do badań katalitycznych użyto także układów bimetalicznych preparowanych w latach wcześniejszych w Zakładzie Katalizy na Metalach. Katalizatory te przedstawione są na rysunku 8 .

4.3.4.1. Preparatyka katalizatorów Pd–Cu na SiO_2 Serva

Serię katalizatorów otrzymano metodą koimpregnacji kapilarnej nośnika wodnym roztworem $PdCl_2$ i $CuCl_2 * 2H_2O$. Szczegółowe informacje dotyczące preparatyk zawarte są w literaturze [137].

4.3.4.2. Preparatyka katalizatorów Pd–Co na SiO_2 Serva

Serię katalizatorów 1%Pd–Co otrzymano metodą koimpregnacji mokrej nośnika wodnym roztworem $PdCl_2$ i $CoCl_2 * 6H_2O$. Szczegółowe informacje dotyczące preparatyki zawarte są w literaturze [137].

4.4. Charakteryzacja katalizatorów za pomocą chemisorpcji

Badania chemisorpcyjne miały na celu określenie stopnia dyspersji fazy metalicznej osadzonej na nośniku, a także ocenę stopnia wymieszania fazy bimetalicznej. Badania te wykonano dla następujących układów katalitycznych:

- serii katalizatorów Pd–Pt/Al_2O_3,
- serii katalizatorów Pd–Cu/SiO_2,
- serii katalizatorów Pd–Cu/$C_{Sibunit}$,
- katalizatorów 2%Ni/$C_{Sibunit}$ preparowanych z różnych prekursorów,
- dwóch serii katalizatorów 2% Pd–Ni/$C_{Sibunit}$.

4.4.1. Opis aparatury stosowanej do pomiarów chemisorpcyjnych i TPHD

Badania chemisorpcyjne prowadzono w aparaturze przepływowej, której schemat przedstawia rys. 11, stosując jako detektor katarometr z włóknami wolframowo – złotymi (*Gow–Mac*, USA)

Aparatura ta wyposażona jest w pięć niezależnych linii gazowych :

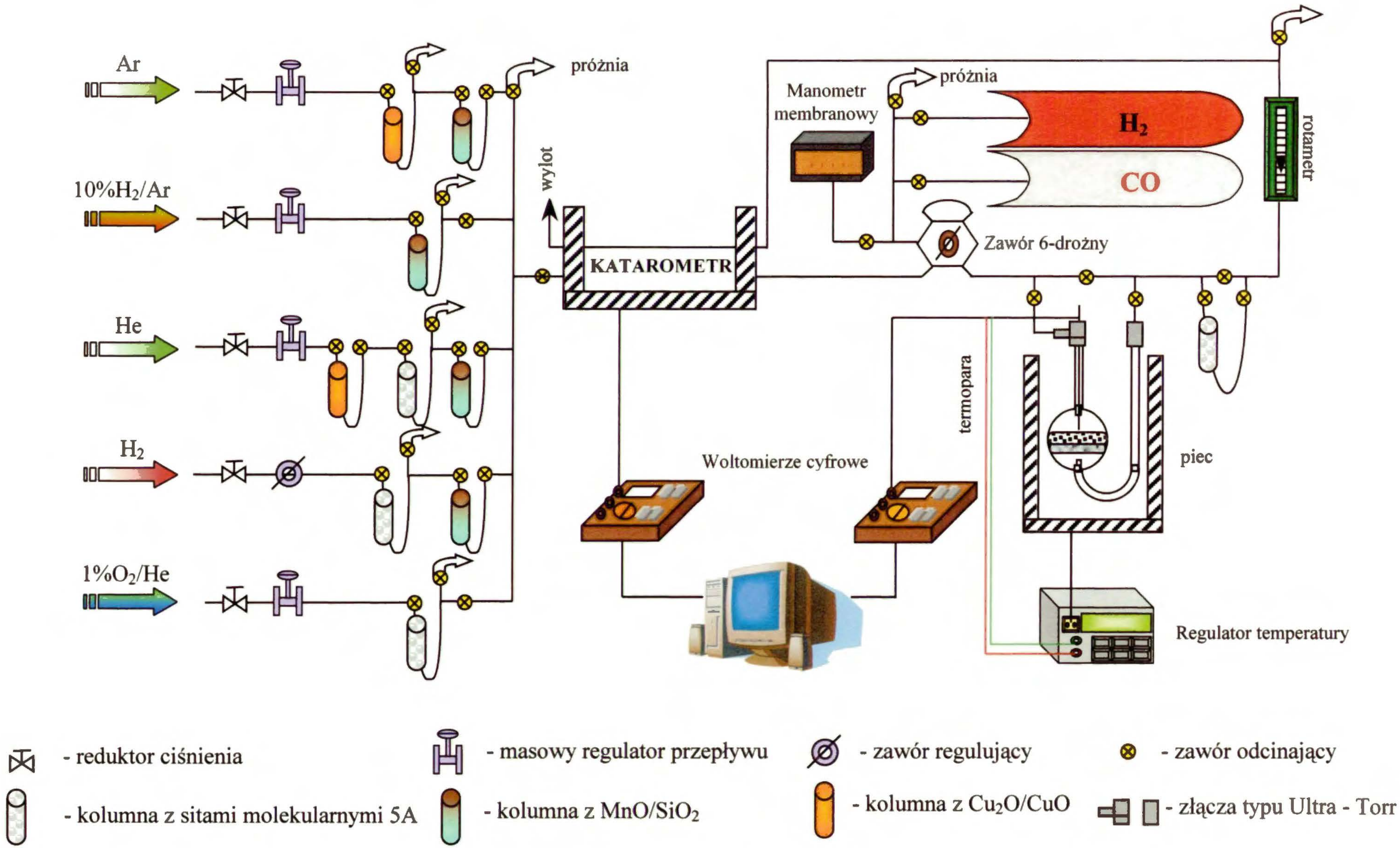
1. linię **Ar** zaopatrzoną w masowy regulator przepływu typu *Bronkhorst HI–TEC* (Holandia) z zakresem do 100 cm^3/min, kolumnę Cu_2O/CuO (do usuwania śladów tlenu i wodoru) ogrzewaną do temperatury około 450°C oraz kolumnę 15%MnO/SiO_2 (do usuwania śladów tlenu);
2. linię **H_2/Ar** zaopatrzoną w masowy regulator przepływu typu *Bronkhorst HI–TEC* (Holandia) z zakresem do 50 cm^3/min, oraz kolumnę 15%MnO/SiO_2 (do usuwania śladów tlenu);
3. linię **H_2** ze służącym do regulacji przepływu zaworem iglicowym firmy *Brooks*, (Holandia) kolumną z sitami molekularnymi 5A (do usuwania śladów wilgoci) oraz kolumną 15%MnO/SiO_2 (do usuwania śladów tlenu);
4. linię **He** zaopatrzoną w masowy regulator przepływu typu *Bronkhorst HI–TEC* (Holandia) z zakresem do 100 cm^3/min, kolumnę Cu_2O/CuO (do usuwania śladów tlenu i wodoru) ogrzewaną do temperatury około 450°C, oraz kolumnę 15%MnO/SiO_2 (do usuwania śladów tlenu);
5. linię **O_2/He** z masowym regulatorem przepływu typu *Bronkhorst HI–TEC* (Holandia) z zakresem do 100 cm^3/min oraz kolumną z sitami molekularnymi 5A (do usuwania śladów wilgoci).

W trakcie eksperymentów jeden z gazów (Ar lub He) przepływał przez referencyjne ramię katarometru, a następnie przez sześciodrożny zawór chromatograficzny (*Valco*, Szwajcaria) wyposażony w pętlę, dzięki któremu możliwe było wprowadzenie do strumienia gazu znanych objętości H_2 lub CO (ze specjalnych ampuł szklanych znajdujących się w aparaturze). Bezpośrednio za zaworem sześciodrożnym znajdował się reaktor szklany lub kwarcowy ze spiekiem porowatym. Króćce reaktora o ϕ zew. 1/4 cala, dołączono do aparatury za pomocą złączy typu Ultra–Torr (*Cajon*, USA). Do ramienia reaktora znajdującego się nad spiekiem wprowadzona była termopara typu K–chromel–alumel, umożliwiająca zarówno sterowanie jak i odczyt temperatury złoża katalizatora. Liniowy wzrost temperatury panującej

w reaktorze możliwy był dzięki zastosowaniu programowanego regulatora temperatury typu CN 2011 *(Omega*, USA). Ostatnim elementem układu było ramię pomiarowe katarometru.

W trakcie pomiaru włókna mostka katarometru były utrzymywane w mieszaninie wody z lodem i zasilane prądem o stałym natężeniu (w zależności od gazu 100 lub 200 mA). Analogowy sygnał mostka, przetwarzał w formę cyfrową miliwoltomierz typu V545 (*Mera*, Polska). Sygnał w takiej postaci zbierano na komputerze. Jednocześnie monitorowano także temperaturę panującą w złożu. Sygnał z miernika temperatury był zamieniany w formę cyfrową, analogicznie jak sygnał z katarometru, za pośrednictwem miliwoltomierza V530 (*Mera*, Polska). Do naboru danych służył program opracowany, w Zakładzie Katalizy na Metalach przez dr Dariusza Łomota, specjalnie dla potrzeb badań charakteryzacyjnych (TPR, TPHD i chemisorpcja).

Zmiany w składzie gazu przepływającego przez złoże katalizatora określano ilościowo, dzięki kalibracji katarometru. Do głównego strumienia gazu (Ar, H_2) dozowano znane objętości wodoru lub tlenku węgla, wykorzystując do tego celu zawór chromatograficzny z pętlicą o objętości 0.375 cm^3. Ciśnienie gazu, którym napełniana była pętlica mierzono za pomocą manometru membranowego typu 204D (*Setra*, USA). Temperaturę pętlicy odczytywano z termometru rtęciowego umieszczonego w jej bezpośrednim sąsiedztwie. Cały układ podłączony był do dwóch sprzężonych ze sobą pomp: rotacyjnej i dyfuzyjnej, umożliwiających odpompowanie do próżni rzędu 10^{-5} Torr. Uzyskane zależności umożliwiały oszacowanie dyspersji fazy metalicznej oraz stopnia wymieszania faz w przypadku układów bimetalicznych zawierających pallad (dzięki badaniu widm TPHD).



Rys. 11. Schemat aparatury przepływowej używanej w pomiarach TPHD i chemisorpcyjnych.

4.4.2. Procedura badań chemisorpcyjnych

Badania chemisorpcyjne prowadzone były dla obiektów katalitycznych wymienionych w punkcie 4.4.

4.4.2.1. Procedura badań dla serii katalizatorów Pd–Pt/γ–Al_2O, Pd–Cu/SiO_2 oraz Pd–Cu/C

Odważone próbki katalizatorów mono– i bimetalicznych, o masie 0.15÷0.40 g, umieszczano w reaktorze ze spiekiem porowatym i montowano w aparaturze do badań chemisorpcyjnych, jak przedstawia rysunek 11. Prekursory metali osadzone na γ–Al_2O_3 i $C_{Sibunit}$ poddawano traktowaniu w przepływie argonu (25 cm^3/min), podnosząc jednocześnie temperaturę od pokojowej do 120°C, z narostem 3.5°C/min i utrzymywano w tej temperaturze przez 30 minut. Następnie, preparaty redukowano mieszaniną 10%H_2/Ar (dla układów Pd–Cu/SiO_2 i Pd–Cu/C) lub 85% H_2/Ar (dla układów Pd–Pt/γ–Al_2O) (przepływ 25 cm^3/min), podnosząc temperaturę od pokojowej lub od 120°C (dla katalizatorów wcześniej traktowanych w argonie) do 400°C, z szybkością 8°C/min. Przepływ mieszaniny redukującej utrzymywano w tej temperaturze jeszcze przez okres 3 godzin. Po upływie tego czasu, katalizator płukano strumieniem argonu (przepływ 25 cm^3/min) przez 1 godzinę w 400°C, a następnie studzono w jego przepływie do 70°C. Aby uniknąć powstawania fazy β–PdH, prowadzono w tej temperaturze pomiary chemisorpcji wodoru. Do strumienia argonu przepływającego przez reaktor wprowadzano, za pomocą zaworu chromatograficznego, w odstępach 5–minutowych, impulsy wodoru o znanym ciśnieniu, objętości i temperaturze. Sygnał z katarometru obserwowano w trakcie trwania eksperymentu na monitorze komputera. Eksperyment kończono, gdy impulsy wodoru przestawały być adsorbowane na powierzchni katalizatora, tzn. wtedy gdy na monitorze pojawiały się piki o jednakowej intensywności. W trakcie każdego eksperymentu wykonywano kalibrację impulsów, dzięki czemu możliwe było obliczenie ilości moli wodoru zaadsorbowanego przez próbkę, a w rezultacie wyznaczenie dyspersji metalu, czyli stosunku zaadsorbowanych moli wodoru atomowego do całkowitej liczby moli metalu w próbce. Dla wszystkich badanych katalizatorów przyjęto stechiometrię adsorpcji jako stosunek atomowy H_{ads} do M_{pow} równy 1 [132].

Wyznaczenie dyspersji metalu umożliwiało obliczenie średnicy (w nm) cząstek metalu zgodnie ze wzorem:

$$d_M = 1.12/(H/M_{total}) = 1.12/D_H$$

gdzie:

d_M – średnica cząstek metalu wyrażona w nm

H – ilość zaadsorbowanych moli wodoru atomowego

M_{total} – całkowita liczba moli metalu w próbce

D_H – dyspersja metalu

Dla serii katalizatorów Pd–Pt/γ–Al_2O_3, Pd–Cu/SiO_2 i Pd–Cu/C po zakończeniu pomiarów chemisorpcji wodoru, dla tej samej próbki, przeprowadzano eksperyment temperaturowo–programowanego rozkładu fazy wodorkowej (TPHD) szczegółowo opisany w p.4.4.3.

4.4.2.2. Procedura badań chemisorpcyjnych dla czterech katalizatorów 2%Ni/$C_{Sibunit}$

W przypadku 2%Ni/$C_{Sibunit}$ naważka katalizatora wynosiła około 200 mg. Po etapie traktowania w Ar i redukcji w 400°C przez 3 h w mieszaninie 10%H_2/Ar, preparaty studzono w przepływie argonu (25 cm^3/min) do temperatury 150°C. W tej temperaturze zmieniano płynący gaz na wodór i traktowano nim przez około 10 minut w przepływie 25 cm^3/min. Następnie zamykano reaktor i preparat studzono bez przepływu gazów do temperatury pokojowej. Wystudzony preparat przepłukiwano argonem (25 cm^3/min), ponownie zamykano przepływ gazu przez złoże katalizatora, a reaktor umieszczano w piecu nagrzanym do temperatury redukcji. Gdy termopara umieszczona wewnątrz reaktora wskazywała wartość 400°C, reaktor otwierano, a zmiany sygnału katarometru wywołane zmianami zachodzącymi w składzie gazu przepływającego przez złoże katalizatora obserwowano na monitorze komputera. Podobnie jak w przypadku chemisorpcji impulsów wodoru i w tym przypadku wykonywano kalibrację katarometru.

Po etapie desorpcji próbkę studzono w przepływie argonu do temperatury pokojowej, zmieniano gaz nośny na hel i w temperaturze 20°C wprowadzano impulsy CO, wykorzystując do tego celu ten sam zawór, który stosowano przy chemisorpcji wodoru. Stosunek liczby zaadsorbowanych moli CO do liczby moli metalu określał dyspersję niklu, a stechiometrię adsorpcji przyjęto za innymi [140,141] jako CO_{ads}/Ni_{pow}=0.5

4.4.2.3. Procedura badań chemisorpcyjnych dla dwóch serii katalizatorów 2%Pd–Ni/$C_{Sibunit}$

Pomiary chemisorpcji H_2 wykonywano analogiczne jak w pierwszym etapie procedury opisanej w p.4.4.2.2. Po etapie redukcji w 400°C przez 3h w mieszaninie 10%H_2/Ar, preparaty studzono w przepływie argonu (25 cm^3/min) do temperatury 150°C. W tej temperaturze zmieniano płynący gaz na wodór i traktowano nim przez około 10 minut w przepływie 25 cm^3/min. Następnie zamykano reaktor i preparat studzono bez przepływu gazów do temperatury pokojowej. Wystudzony preparat przepłukiwano argonem (25 cm^3/min), ponownie zamykano przepływ gazu przez złoże katalizatora, a reaktor umieszczano w piecu nagrzanym do temperatury redukcji. Gdy termopara umieszczona wewnątrz reaktora wskazywała wartość 400°C, reaktor otwierano, a zmiany sygnału katarometru wywołane zmianami zachodzącymi w składzie gazu przepływającego przez złoże katalizatora obserwowano na monitorze komputera. Podobnie jak w przypadku chemisorpcji impulsów wodoru i w tym przypadku wykonywano kalibrację katarometru.
W następnym kroku dokonywano pomiarów temperaturowo–programowanego rozkładu fazy wodorkowej (szczegóły w rozdziale 4.4.3).

Wyniki pomiarów chemisorpcyjnych przedstawione są w rozdziale „Wyniki badań i dyskusja” w podrozdziałach dotyczących poszczególnych serii katalizatorów.

4.4.3. Badania temperaturowo–programowanego rozkładu fazy wodorkowej (TPHD)

Pomiary temperaturowo–programowanego rozkładu fazy wodorkowej wykonano dla serii katalizatorów Pd–Pt/γ–Al_2O, Pd–Cu/SiO_2, Pd–Cu/C oraz Pd–Ni/C, bezpośrednio po etapie chemisorpcji. W tym celu przepływający przez złoże argon zamieniono na mieszaninę 85%H_2/Ar (dla układów Pd–Pt) lub 10%H_2/Ar (przepływ 25 cm^3/min) i przez 15 minut traktowano katalizator w temperaturze chemisorpcji. Po upływie tego czasu studzono go w przepływie mieszaniny do temperatury pokojowej. Następnie liniowo podnoszono temperaturę z szybkością 8°C/min od temperatury pokojowej do 180°C lub 350°C (dla układów Pd–Ni), jednocześnie monitorując zmiany sygnału katarometru i miernika temperatury. Eksperyment kończyła kalibracja sygnału katarometru, dzięki której możliwe było określenie ilości wodoru pochodzącego z rozkładu β–wodorku palladu.

Wyniki pomiarów temperaturowo–programowanego rozkładu fazy wodorkowej przedstawione są w rozdziale „Wyniki badań i dyskusja" w podrozdziałach dotyczących wyżej wymienionych serii katalizatorów.

4.4.4. Badania katalizatorów metodą dyfrakcji promieni X (XRD)

Charakteryzację metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich zastosowano w przypadku następujących układów katalitycznych :

- katalizatorów 2%$Ni/C_{Sibunit}$
- katalizatorów 2%$Pd_yNi_{100-y}/C_{Sibunit}$
- katalizatora 5%Pd/SiO_2 (Davison 62)

Pomiarów dokonano zarówno dla preparatów po redukcji fazy metalicznej na nośniku, jak i po reakcji hydroodchlorowania. W przypadku katalizatora 5%Pd/SiO_2 (Davison 62) widma dyfrakcyjne uzyskiwano przy użyciu dyfraktometru typu *Rigaku–Denki* (Japonia) z lampą miedziową CuK_α jako źródłem promieniowania i filtrem niklowym. Po umieszczeniu kopertki mylarowej z preparatem w uchwycie goniometru, prowadzono skanowanie profili dyfrakcyjnych w zakresie kątów 2θ:10–90, z krokiem 0.05°/10 s.
Dla pozostałych układów eksperymenty XRD prowadzono przy użyciu dyfraktometru typu *Siemens D5000* z filtrem niklowym i źródłem promieniowania w postaci lampy miedziowej CuK_α. Każdy preparat umieszczano w kopertce z folii mylarowej i montowano w specjalnej ramce w uchwycie goniometru dyfraktometrycznego. Rejestrację profili prowadzono w zakresie kątów 2θ:10–90, z krokiem 0.02°/0.6 s.

Dane uzyskane z pomiarów przedstawiono w rozdziale „Wyniki badań i dyskusja" w podrozdziałach poświęconych wynikom badań dla wymienionych w tym punkcie katalizatorów.
Dokładny opis metody XRD znajduje się w części literaturowej rozprawy w rozdziale dotyczącym opisu metod stosowanych w badaniach katalizatorów w p.2.3.3.

4.5. Badania reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu i freonu CCl_2F_2

Układy katalityczne zarówno mono– jak i bimetaliczne testowano w reakcjach hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu i freonu CFC–12. W ten sposób badano wpływ

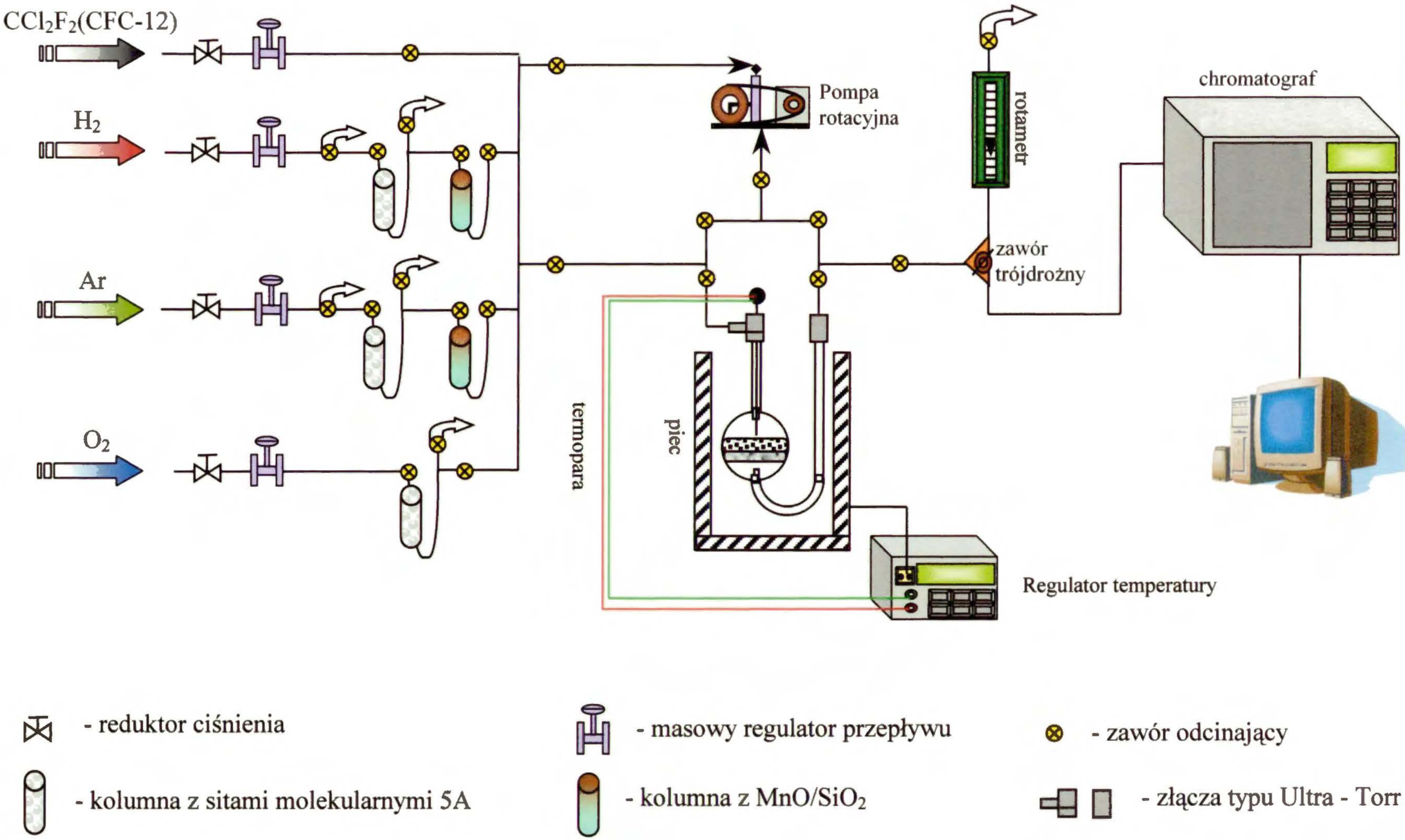
modyfikacji katalitycznych własności palladu poprzez wprowadzenie do niego drugiego metalu (Pt, Si, Co, Cu, Au, Ni), wpływ zmiany składu atomowego metali tworzących fazę aktywną katalizatorów, wpływ nośnika, stopnia wymieszania faz bimetalicznych oraz dyspersji metalu na nośniku na przebieg eksperymentów z wyżej wymienionymi związkami.

4.5.1. Opis aparatury

Badania katalitycznego hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu i dichlorodifluorometanu prowadzone były w dwóch szklanych aparaturach przepływowych, pracujących pod ciśnieniem atmosferycznym. Ogólne schematy ich budowy zaprezentowano na rysunkach 12 i 12a. Obie aparatury wyposażono w zestaw bezsmarowych kranów typu *Young* i *Rotaflo* (Anglia).

- Aparatura wykorzystywana do eksperymentów z freonem składała się z 4 niezależnych linii gazowych, które łączyły się ze sobą w jedną główną linię gazową:
  1. linię **Ar** zaopatrzoną w masowy regulator przepływu typu *MKS Instruments,* (Niemcy) z zakresem do 100 cm^3/min, sita molekularne 5A oraz kolumnę 15% MnO/SiO_2 (do usuwania śladów tlenu);
  2. linię $\mathbf{H_2}$ zaopatrzoną w masowy regulator przepływu typu *MKS Instruments,* (Niemcy) z zakresem do 50 cm^3/min, sita molekularne 5A oraz kolumnę 15% MnO/SiO_2 (do usuwania śladów tlenu);
  3. linię $\mathbf{O_2}$ zaopatrzoną w masowy regulator przepływu typu *MKS Instruments,* (Niemcy) z zakresem do 50 cm^3/min i sita molekularne 5 A;
  4. linię $\mathbf{CCl_2F_2}$ zaopatrzoną w masowy regulator przepływu typu *MKS Instruments,* (Niemcy) z zakresem do 10 cm^3/min .

Dichlorodifluorometan (*GALCO S.A*, Belgia, czystość 99.9%) dozowano z butli utrzymywanej w temperaturze pokojowej. Ciśnienie pary nasyconej (5.67 bar w 20°C) umożliwiło zastosowanie reduktora regulującego ciśnienie gazu przed wlotem do masowego regulatora przepływu. Cała linia doprowadzającą freon do układu była owinięta taśmą grzejną i utrzymywana w temperaturze 80°C.



Rys. 12. Schemat aparatury przepływowej używanej do reakcji hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu.

- Aparatura stosowana do reakcji z 1,2–dichloroetanem posiadała 3 niezależne linie gazowe:
    1. linię **Ar** zaopatrzoną w masowy regulator przepływu typu *Bronkhorst HI–TEC* (Holandia) z zakresem do 100 cm^3/min, sita molekularne 5 A (do usuwania śladów wilgoci), oraz kolumnę 15% MnO/SiO_2 (do usuwania śladów tlenu);
    2. linię $\mathbf{H_2}$ zaopatrzoną w masowy regulator przepływu typu *Bronkhorst HI–TEC* (Holandia) z zakresem do 10 cm^3/min, sita molekularne 5 A oraz kolumnę 15% MnO/SiO_2;
    3. linię $\mathbf{O_2}$ z masowym regulatorem przepływu typu *Bronkhorst HI–TEC* (Holandia) z zakresem do 50 cm^3/min i sita molekularne 5 A

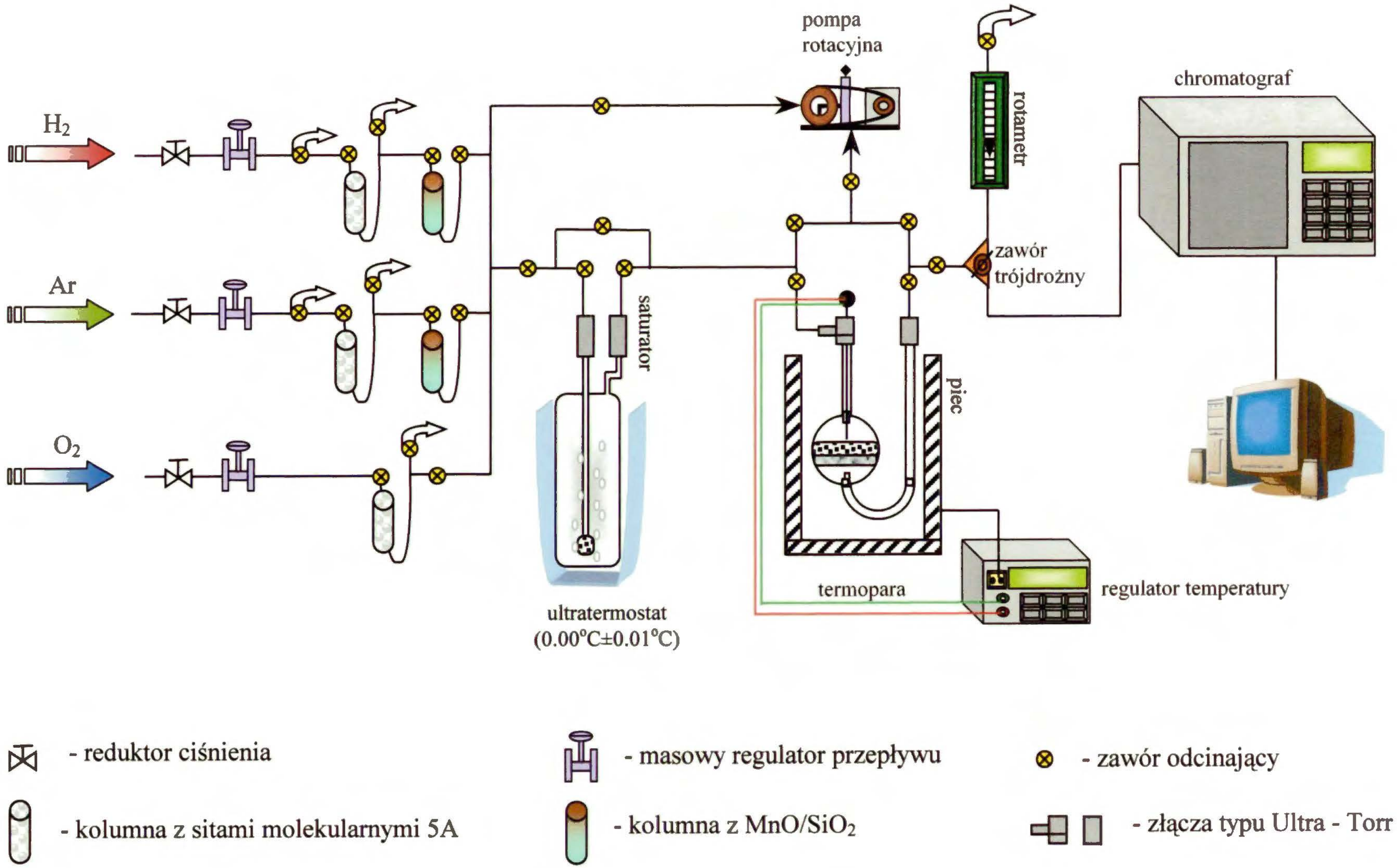
Dodatkowo układ wyposażony był w saturator, napełniony 1,2–$C_2H_4Cl_2$ (Sigma–Aldrich, Niemcy, czystość 99.8%). W trakcie eksperymentu, 1,2–dichloroetan, ze względu na prężność pary nasyconej, która w temperaturze 0°C wynosiła 2.9 kPa, utrzymywany był w termosie wypełnionym mieszaniną wody z lodem lub w ultratermostacie.

Zarówno aparatura do hydroodchlorownia CFC–12 jak i 1,2–DCA wyposażona była w olejową pompę rotacyjną.
Kolumny z sitami molekularnymi regenerowano w temperaturze 300°C w przepływie odpowiedniego gazu (przepływ 25 cm^3/min) przez okres około 2 godzin, zaś kolumny MnO/SiO_2 regenerowano około 3 godziny w temperaturze 380°C w przepływie wodoru (25 cm^3/min).
Katalizator, w zależności od naważki, umieszczano w reaktorze U–rurkowym lub U–rurkowym ze spiekiem porowatym, który mocowany był w aparaturze za pomocą króćców ¼ cala i złączy ze stali kwasoodpornej Ultra–Torr (*Cajon*, USA).
Do ramienia reaktora znajdującego się nad złożem katalizatora wprowadzano termoparę typu K chromel–alumel, połączoną bezpośrednio z regulatorem temperatury CN 2010 (*Omega*, USA). Budowa obu układów umożliwiała przepływ gazów przez reaktor lub z jego pominięciem. Analizy składu gazów wylotowych dokonywano za pomocą chromatografu gazowego HP 5890 Seria II *Hewlett Packard*, (USA) z detektorem (FID) płomieniowo – jonizacyjnym i kolumną 3 metry o średnicy 1/8 cala z wypełnieniem 5% Fluorcol/Carbopack B *Supelco*, (USA). Do chromatografu doprowadzany był gaz nośny i wodór, (obydwa oczyszczane na kolumnach wypełnionych żelem suszącym) oraz powietrze. W przypadku

eksperymentów z freonem kolumna pracowała w stałej temperaturze 50°C, zaś w przypadku 1,2–DCE w programie temperaturowym:

60°C | 3 min | ⇒ 60°C | 8°C/min | 180°C | 10 min | ⇒ 180°C

Układ z chromatografem łączyła stalowa kapilara, prowadząca bezpośrednio do zaworu pętlicowego *Valco* (Szwajcaria), ogrzewana do 80°C, co zapobiegało kondensowaniu się produktów na jej ściankach. Działanie zaworu chromatograficznego umożliwiał siłownik pneumatyczny sterowany selenoidem. Zarówno nabór danych jak i ich integracja odbywała się za pomocą programu analitycznego HP ChemStation *Hewlett Packard,* (USA). Pomiary były zautomatyzowane, a zawór w równych odstępach czasu dozował próbki do analizy chromatograficznej. Dla eksperymentów z CCl_2F_2 czas analizy wynosił 30 minut, zaś dla $C_2H_4Cl_2$ – 32 minuty.



Rys. 12a. Schemat aparatury przepływowej używanej do reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu.

4.5.2. Procedura prowadzenia eksperymentu katalitycznego

Badania katalitycznego hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu i dichlorodifluorometanu prowadzono z wykorzystaniem szklanej aparatury przepływowej, opisanej szczegółowo w p.4.5.1.

Przed rozpoczęciem reakcji katalitycznej, obiekty katalityczne preparowane na bazie γ–Al_2O_3 i $C_{Sibunit}$ poddawano traktowaniu w przepływie argonu (25 cm^3/min), podnosząc jednocześnie temperaturę od pokojowej do 120°C, z narostem 3.5°C/min i utrzymywano w tej temperaturze przez 30 minut. Wszystkie preparaty redukowano mieszaniną 10% objętościowych H_2/Ar, uzyskaną przez zmieszanie strumieni: wodoru (2.5 cm^3/min) i argonu (22.5 cm^3/min), podnosząc temperaturę od pokojowej lub od 120°C (dla katalizatorów traktowanych w argonie) z reguły do 400°C, z szybkością 8°C/min (różnice w procedurze redukcji znajdują się w rozdziałach dotyczących wyników pomiarów). Przepływ mieszaniny redukującej utrzymywano w tej temperaturze jeszcze przez okres 3 godzin. W przypadku 5%Pd/SiO_2 katalizator redukowano także w 600°C przez 17 godzin w strumieniu zmieszanych ze sobą 39cm^3/min wodoru i 100 cm^3/min argonu. Po zakończonej redukcji, katalizatory schładzano w przepływie gazu inertnego (argonu) do temperatury reakcji, która dla freonu wynosiła 180°C lub 230°C, zaś dla 1,2–dichloroetanu – 200°C, 230°C, 250°C lub 300°C. Następnie zamykano przepływ gazu przez reaktor i kierowano go linią boczną z pominięciem reaktora. W tym czasie ustawiano przepływy gazów używanych do reakcji i minimum dwukrotnie wykonywano ich analizę chromatograficzną. Do prowadzenia reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 przepływy gazów były następujące: argonu – 78 cm^3/min, wodoru – 20 cm^3/min i freonu – 2 cm^3/min. W przypadku 1,2–DCE przepływy gazów użytych do reakcji zazwyczaj wynosiły: argonu – 38.84 cm^3/min, wodoru – 1.16 cm^3/min, a $C_2H_4Cl_2$ dozowany był z saturatora, a jego przepływ wynikający z prężności pary wynosił 1.2 cm^3/min.

Po wykonaniu analiz mieszaniny reakcyjnej, otwierano przepływ gazów przez reaktor, a pierwszą analizę gazów poreakcyjnych wykonywano zawsze po upływie 3 minut od rozpoczęcia reakcji. Dzięki zastosowaniu programu analitycznego *HP ChemStation* możliwe było sekwencyjne, w pełni zautomatyzowane analizowanie składu mieszaniny reakcyjnej. W ten sposób wykonywano około 30–35 analiz. Testowanie katalizatora przez kilkanaście godzin umożliwiało obserwację zmian jego aktywności i selektywności w trakcie reakcji oraz ocenę własności katalitycznych w warunkach stacjonarnych. Po upływie około

19 godzin reakcji obniżano temperaturę złoża o 10 i o 20 stopni: w przypadku CFC–12 ze 180°C do 170°C, a następnie do 160°C; w przypadku 1,2–DCE z reguły z 230°C do 220°C i 210°C. Dla katalizatora 5%Pd/SiO_2 temperaturę reakcji zwiększano stopniowo od 200 do 300°C, a następnie obniżano do 250°C W każdej z tych temperatur wykonywano po kilka analiz. Dzięki temu uzyskiwano zależność zmiany konwersji od temperatury, co umożliwiało stworzenie wykresu Arrheniusa i obliczenie pozornej energii aktywacji reakcji (E_{akt}).

Reakcję hydroodchlorowania prowadzono zazwyczaj w zakresie niskiej konwersji (<10%), dzięki czemu zapobiegano powstawaniu gradientów stężeń i temperatury w złożu katalitycznym, a w dalszych rozważaniach zaniedbywano reakcje następcze.

Opracowując uzyskane dzięki programowi *HP ChemStation* wyniki, zakładano, że reaktor zachowywał się jak reaktor różniczkowy. Pozwoliło to na wykorzystanie do obliczeń poniższego wzoru na szybkość reakcji:

$$r = F * K_{12} / m_k * 100\%$$

gdzie:

r – oznacza szybkość reakcji wyrażoną w mol/g_{kat}*s,

F – oznacza molowy strumień substratu wyrażony w mol/s,

m_k – oznacza masę katalizatora wyrażoną w g,

K_{12} – oznacza konwersję substratu (CCl_2F_2 lub $C_2H_4Cl_2$) wyrażoną w %mol, którą obliczano za pomocą wzoru:

$$K_{12} = \left(\sum_{a=1}^{N} A_a * RF_a * \nu_a\right) / \left(A_{12} * RF_{12} + \sum_{a=1}^{N} A_a * RF_a * \nu_a\right) * 100\%$$

Selektywność do poszczególnych produktów obliczano z wykorzystaniem następującego wzoru:

$$S_a = \left\{A_a * RF_a * \nu_a / \sum_{a=1}^{N} A_a * RF_a * \nu_a\right\} * 100\%$$

Gdzie symbole zastosowane we wzorze na K_{12} i S_a oznaczają kolejno:

N – liczbę wszystkich produktów,

A_a – powierzchnię piku chromatograficznego produktu,

RF_a – współczynnik kalibracyjny dla związku a *(Response Factor)*,

A_{12} – powierzchnię piku chromatograficznego substratu,

RF_{12} – współczynnik kalibracyjny dla substratu,

v_a – liczba atomów węgla w produkcie a,

S_a – selektywność do produktu a w %mol.

Aktywność katalizatora wyrażaną jako (TOF) obliczano wykorzystując poniższy wzór:

$$TOF= M_M * P_{Lab} * V_{Cl} * K_{12} / m_k * w_M * D * R * T_{Lab} * 100\%$$

gdzie:

TOF – oznacza aktywność katalizatora *(turnover frequency)*

M_M – oznacza masę molową metalu użytego do preparatyki katalizatora,

m_k – oznacza naważkę katalizatora użytą do eksperymentu,

w_M – oznacza ułamek wagowy metalu w katalizatorze,

D – oznacza dyspersję katalizatora,

P_{Lab} – oznacza ciśnienie panujące w labolatorium,

T_{Lab} – oznacza temperaturę w labolatorium,

R – to stała gazowa

V_{Cl} – to przepływ objętościowy substratu,

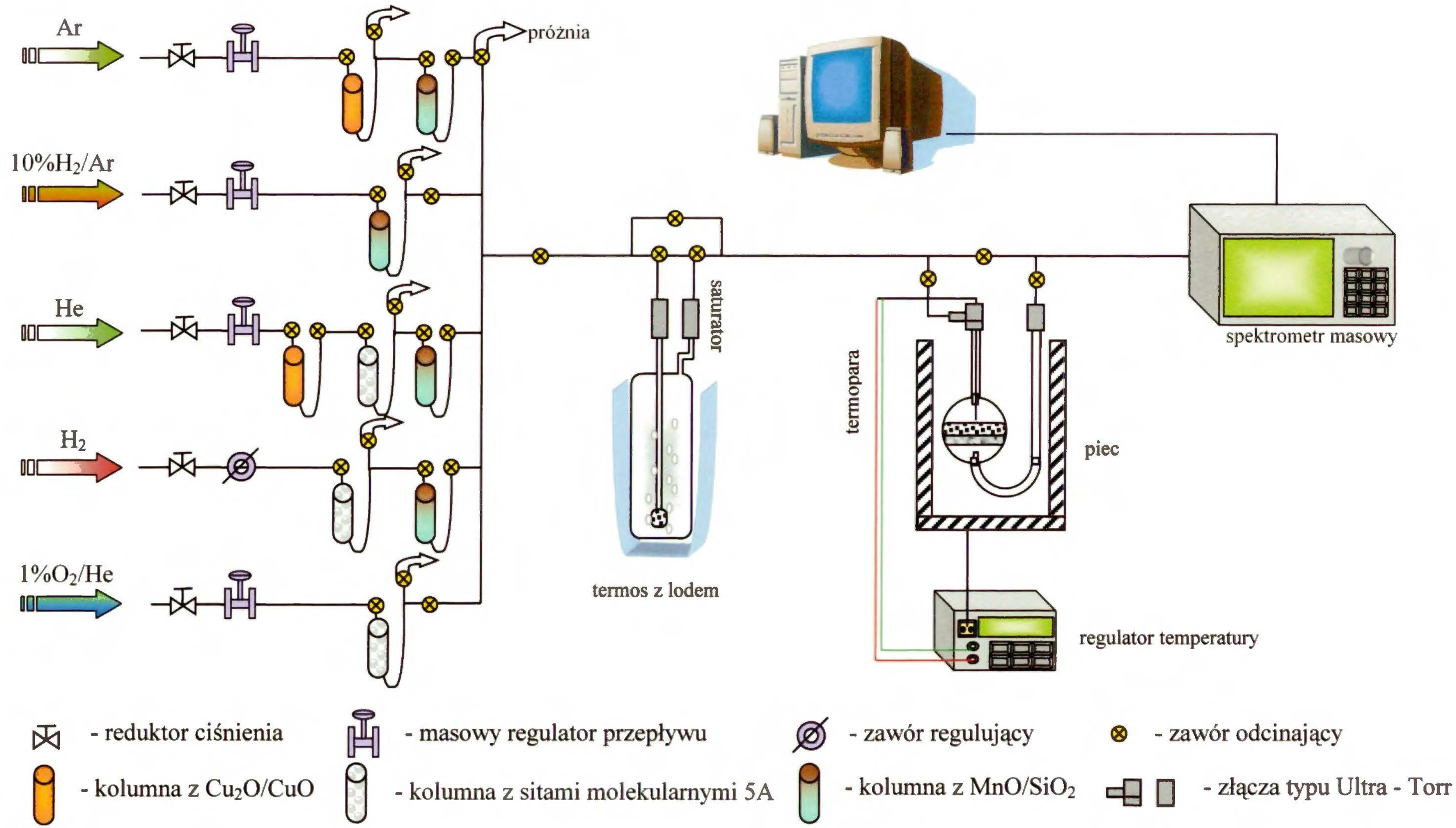
K_{12} – konwersja substratu [%].

4.6. Badania prowadzone z użyciem spektrometru masowego

Podczas wykonywania niniejszej pracy, w układzie ze spektrometrem masowym *(Dycor Ametec MA200, Pittsburgh)* (rysunek 13) wykonano szereg eksperymentów o różnorodnej specyfice. Szklana aparatura przepływowa połączona była ze spektrometrem za pomocą kapilary ogrzewanej do temperatury 100°C. Monitorowanie i archiwizowanie 12 m/z było możliwe dzięki programowi opracowanemu w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN. Dla serii katalizatorów 2%Ni/$C_{Sibunit}$, serii katalizatorów 2%Pd–Ni/$C_{Sibunit}$ oraz 2%Pd–Cu/$C_{Sibunit}$ wykonano badania temperaturowo–programowanej redukcji (TPR). W tym celu naważkę katalizatora umieszczano w kwarcowym reaktorze ze spiekiem porowatym i montowano w szklanej aparaturze. W trakcie eksperymentu próbkę traktowano w strumieniu

mieszaniny 10%H_2/Ar przy jednoczesnym wzroście temperatury od pokojowej do zazwyczaj około 800°C. W tym czasie monitorowano m/z charakterystyczne dla wodoru oraz jonów pochodzących od soli prekursora danego katalizatora.

Wszystkie układy katalityczne użyte w reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu i dichlorodifluorometanu poddano procesowi temperaturowo–programowanego uwodornienia (TPU). Badania te miały na celu sprawdzenie, czy podczas reakcji katalitycznej na powierzchni katalizatora tworzą się depozyty zawierające w swoim składzie węgiel, chlor i fluor. W tym celu katalizator po reakcji hydroodchlorowania grzano od temperatury pokojowej, z narostem 10°C/min, do około 700°C w przepływie mieszaniny 10% H_2/Ar. Istnienie na powierzchni katalizatora chloru, fluoru, czy węgla było potwierdzone pojawieniem się mas (m/z) charakterystycznych dla HCl, HF, CH_4 i innych węglowodorów.



Rys. 13. Schemat aparatury przepływowej używanej do badania termoprogramowanej redukcji (TPR) i badań termoprogramowanego uwodornienia (TPU).

5. Wyniki badań i dyskusja

Badania reakcji hydroodchlorowania fluorowcopochodnych węglowodorów z wykorzystaniem układów katalitycznych metal szlachetny (Pd, Pt)/nośnik są prowadzone od kilkunastu lat [47,143,144]. Wynika z nich wyraźnie, że katalizatory te, ze względu na swe silne własności uwodorniające, dają jako główne produkty reakcji węglowodory nasycone. Poważną przeszkodą w ich komercyjnym zastosowaniu jest silna dezaktywacja podczas hydroodchlorowania.

Ponieważ pożądanym produktem reakcji 1,2–DCE jest eten koniecznością stało się modyfikowanie własności monometalicznego układu palladowego.

Rozdział ten poświęcony jest przedstawieniu wyników badań i dyskusji dla katalizatorów zaprezentowanych na rys.7a, 7b i 8 w rozdziale 4.1.

5.1. Katalityczna konwersja 1,2–dichloroetanu na katalizatorze 5%Pd/SiO_2. Wpływ domieszkowania palladu krzemem

W początkowej fazie prac nad hydroodchlorowaniem 1,2–dichloroetanu, postanowiono jako modyfikatora użyć krzemu z nośnika. Celem tych badań było zaobserwowanie w jaki sposób morfologiczne zmiany na powierzchni katalizatora (tworzenie faz krzemkowych) wpływają na przebieg reakcji katalitycznej oraz ustalenie przyczyn silnej dezaktywacji układów Pd/nośnik.

Do badań wykorzystano monometaliczny katalizator palladowy osadzony na nośniku krzemionkowym (Davison 62).

Przed każdą reakcją, w celu zwiększenia krystalitów palladu, naważkę katalizatora, wynoszącą około 200 mg, kalcynowano w temperaturze 700°C przez 4 godziny. Następnie jedną porcję katalizatora redukowano według procedury przyjętej dla większości badanych obiektów (400°C, 3 h), zaś dla drugiej porcji katalizatora, w celu wytworzenia krzemków, w oparciu o dane literaturowe [147,148], zastosowano bardziej drastyczne warunki (temperaturę redukcji zwiększono do 600°C, a czas traktowania wydłużono do 17 h).

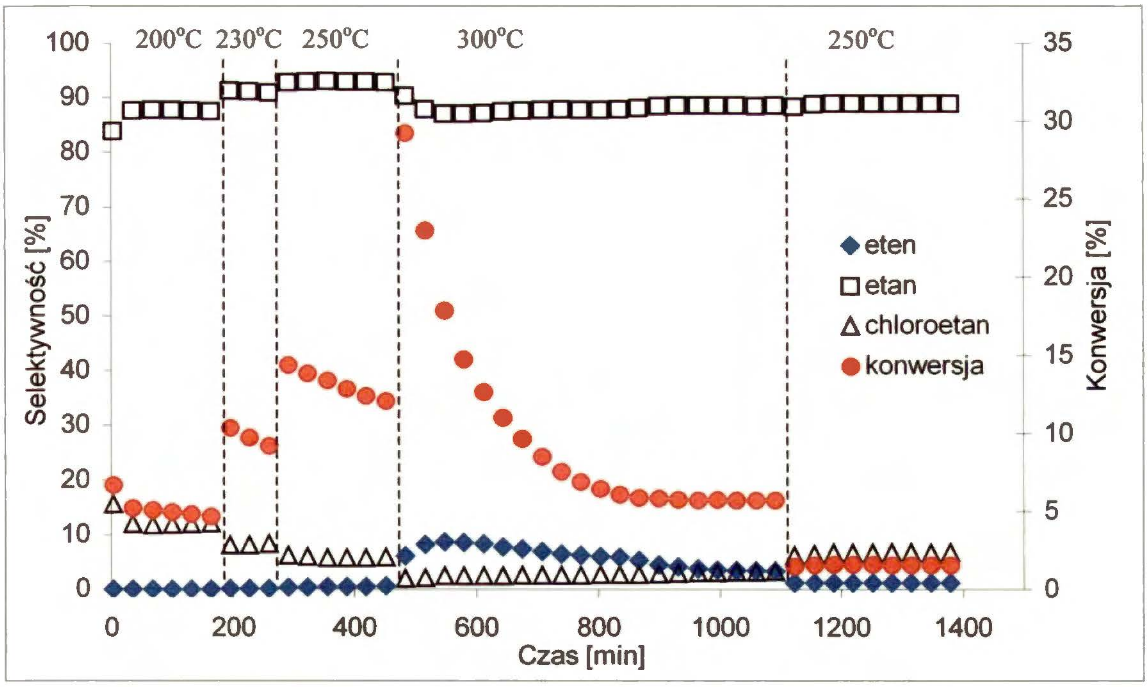
Tabela 7. Wyniki hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu dla katalizatora 5%Pd/SiO_2 redukowanego w 400°C i w 600°C.

Katalizator	**Temp. reakcji [°C]**	**Konwersja [%]**	**Selektywność do głównych produktów [%]**					**Aktywność do C_2H_4 [µmol/s*g_{Pd}]**
			CH_4	**C_2H_4**	**C_2H_6**	**C_3H_8**	**C_2H_5Cl**	
5%Pd/SiO_2 **400°C, 3 h**	200	4.7	0.4	0.02	87.5	–	12.1	7.3E–04
	230	9.2	0.5	0.1	90.9	–	8.4	7.2E–03
	250	12.1	0.7	0.5	92.8	0.1	5.8	4.7E–02
	300	5.7	3.9	3.2	88.6	0.9	3.2	1.4E–01
	250	1.5	2.5	1.1	88.9	0.7	6.8	1,3E–02
5%Pd/SiO_2 **600°C, 17 h**	200	1.9	0.1	0.03	82.9	–	16.9	4.4E–04
	230	3.6	0.2	0.2	88.1	–	11.5	5.6E–03
	250	3.8	0.4	1.5	88.5	0.02	9.5	4.4E–02
	300	1.0	2.0	60.1	32.5	0.4	5.0	4.7E–01
	250	0.2	1.3	55.2	35.6	–	7.9	7.7E–02

Reakcję prowadzono podobnie jak Heinrichs i inni [28] wykonując po kilka analiz w temperaturach: 200, 230, 250 i 300°C, po czym temperaturę obniżano do 250°C i wykonywano kolejnych kilka analiz.

W tabeli 7 oraz na rysunkach 14 i 15 zaprezentowane są dane kinetyczne hydroodchlorowania 1,2–DCE dla różnie redukowanych próbek. Wyniki te wskazują, że domieszkowanie katalizatora palladowego krzemem ma duży wpływ na przebieg eksperymentu katalitycznego.

Podczas reakcji prowadzonej na katalizatorze redukowanym przez 3 h w 400°C, we wszystkich badanych obszarach temperaturowych obserwowano dezaktywację katalizatora, a obniżenie temperatury z 300 do 250°C skutkowało drastycznym obniżeniem aktywności w porównaniu z wcześniejszymi pomiarami w tej temperaturze. Selektywność do głównego produktu – etanu wahała się w granicach 80–90%, co było potwierdzeniem „skłonności" palladu do tworzenia w przeważającej ilości węglowodorów nasyconych jako produktów reakcji. Dodatkowo stwierdzono powstawanie etenu, który był pożądanym produktem hydroodchlorowania 1,2–DCE oraz chloroetanu, jednak ich sumaryczna selektywność nie przekraczała 10%. Rezultaty tego eksperymentu, tzn. silna dezaktywacja katalizatora i niska selektywność do etenu, całkowicie zgadzały się z badaniami przeprowadzonymi przez grupę Heinrichsa dla monometalicznego katalizatora palladowego [28].

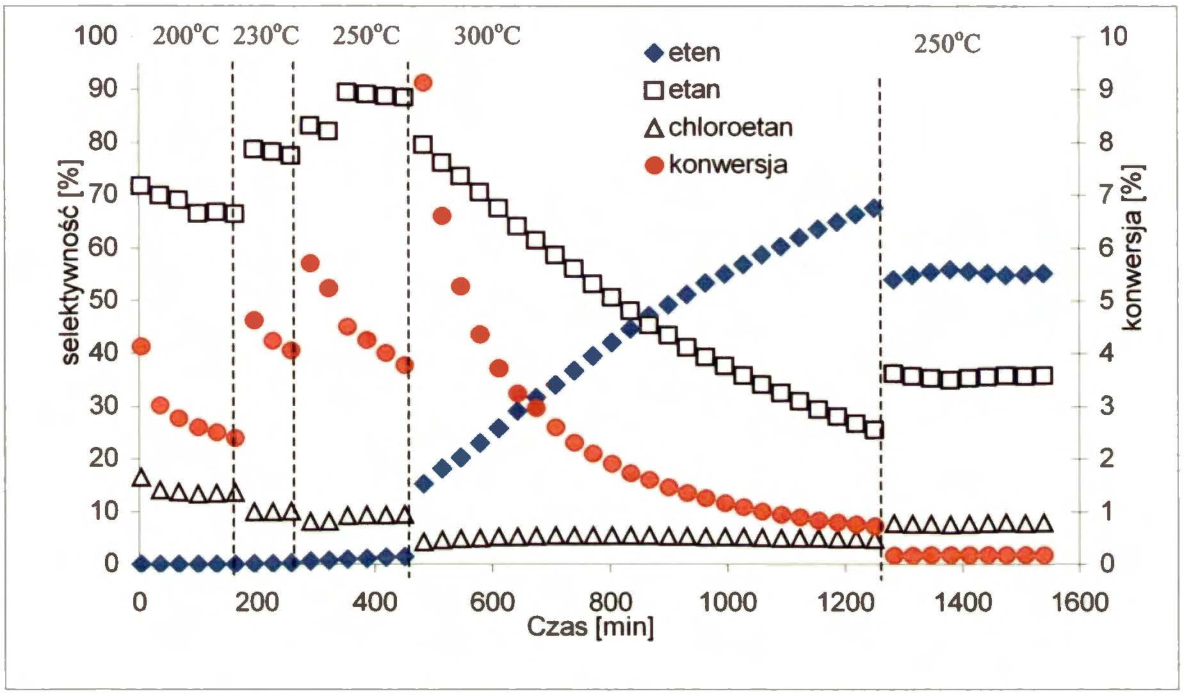


Rys. 14. Zmiany konwersji i selektywności do poszczególnych produktów w reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu dla katalizatora 5%Pd/SiO_2 redukowanego w 400°C.

Zupełnie inne wyniki uzyskano dla katalizatora redukowanego w 600°C (Rys. 15). Z danych literaturowych [145,146] wynika, że zastosowanie temperatury 600°C podczas redukcji Pd/SiO_2 prowadzi do powstania krzemków palladu (Pd_4Si i/lub Pd_3Si), co z kolei ma istotny wpływ na jego katalityczne własności [147,148]. Znalazło to potwierdzenie także w omawianej reakcji. W tym przypadku również obserwowano znaczną dezaktywację katalizatora w czasie pomiarów, lecz selektywność do pożądanego produktu uległa znacznej zmianie, głównie w obszarze 300°C. Podczas prawie 1000 minut reakcji, selektywność do etenu zwiększyła się z poniżej 20 do około 70%, podczas gdy selektywność do etanu ulegała stopniowemu zmniejszeniu. Obniżenie temperatury z 300 do 250°C wpłynęło na znaczne obniżenie aktywności, przy zachowaniu wysokiej selektywności do etenu.

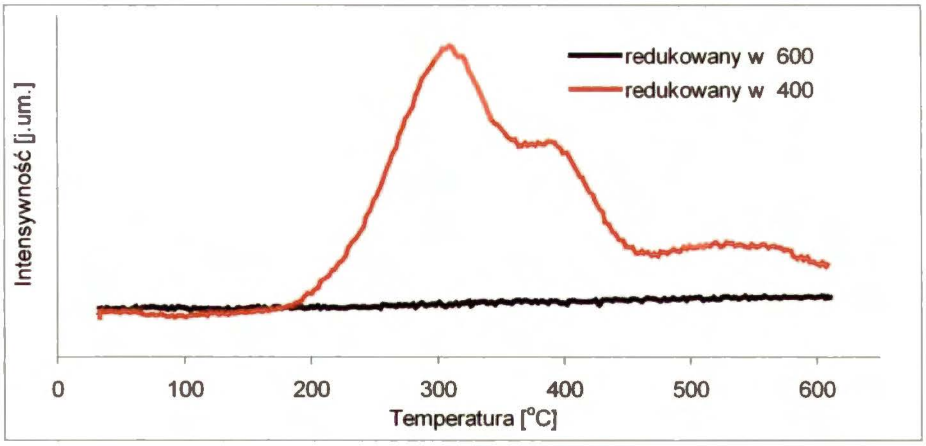
Fakt ten może być związany ze stopniową segregacją krzemu do powierzchni w obszarze 300°C pod wpływem wydzielającego się podczas reakcji chloru lub chlorowodoru, co znalazło potwierdzenie w literaturze dotyczącej krzemków innych metali [150–152]. Generalnie wyższą selektywność do C_2H_4 katalizator redukowany w 600°C zawdzięczał zjawisku inkorporacji krzemu w pallad, dzięki czemu obniżona została moc wiązania palladu z produktami hydroodchlorowania, a eten mógł desorbować do fazy gazowej zanim nastąpiło jego uwodornienie do etanu. Było to zgodne z wynikami uzyskanymi dla układów Pd–Ag/SiO_2 [27,28,149], gdzie domieszkowanie palladu srebrem

wpływało na zwiększenie selektywności do pożądanego produktu w analogicznej reakcji. Wyniki wskazywały także na podobieństwo w aspekcie dużo większej aktywności monometalicznego katalizatora palladowego niż katalizatora stopowego (Pd–Ag) lub, jak w omawianym przypadku, katalizatora modyfikowanego krzemem.



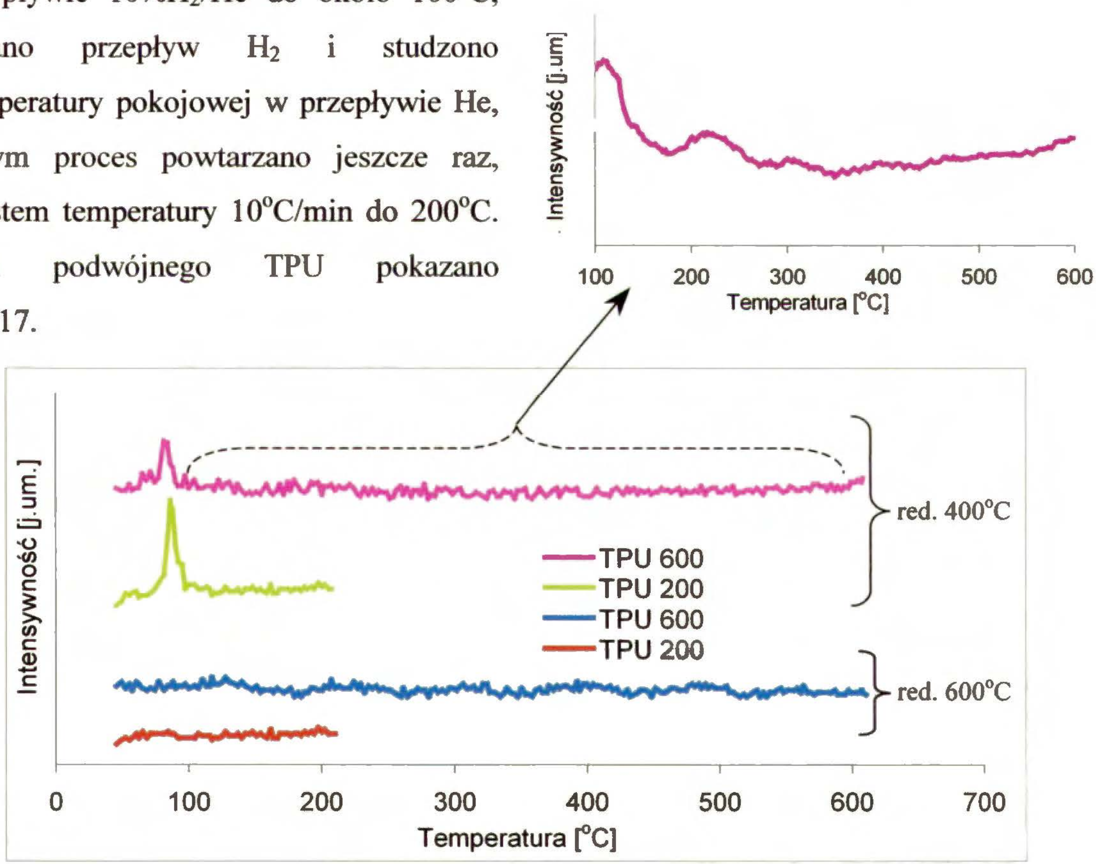
Rys. 15. Zmiana konwersji i selektywności do poszczególnych produktów hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu dla katalizatora 5%Pd/SiO_2 modyfikowanego krzemem.

Ciekawych wyników dostarczyły także badania wykonane techniką TPU oraz XRD. Z badań temperaturowo–programowanego uwodornienia (z użyciem spektrometru masowego) katalizatorów po reakcji hydroodchlorowania wynika, że najbardziej znaczące różnice między preparatami pokazało wydzielanie się metanu w trakcie pomiaru (rys. 16). Do monitorowania zmian wybrano wartość m/z 15 ze względu na fakt, że m/z 16 mogła być zafałszowana wydzielającą się parą wodną. Na podstawie TPU można stwierdzić, że w przeciwieństwie do katalizatora redukowanego w 600°C, katalizator redukowany w niższej temperaturze uległ znacznemu nawęgleniu w trakcie reakcji z 1,2–dichloroetanem. Stąd można wnioskować, że krzem obecny na powierzchni palladu w katalizatorze redukowanym w 600°C skutecznie hamował powstawanie depozytów węglowych.



Rys. 16. Wydzielanie się CH_4 (m/z 15) podczas TPU katalizatorów 5%Pd/SiO_2 po reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu.

Badania TPU wykonano dwukrotnie dla każdej próbki, w mieszaninie 10%H_2/He. Po pierwszym eksperymencie (z narostem temperatury do 600°C) katalizator studzono w przepływie 10%H_2/He do około 100°C, zakręcano przepływ H_2 i studzono do temperatury pokojowej w przepływie He, po czym proces powtarzano jeszcze raz, z narostem temperatury 10°C/min do 200°C. Wyniki podwójnego TPU pokazano na rys. 17.



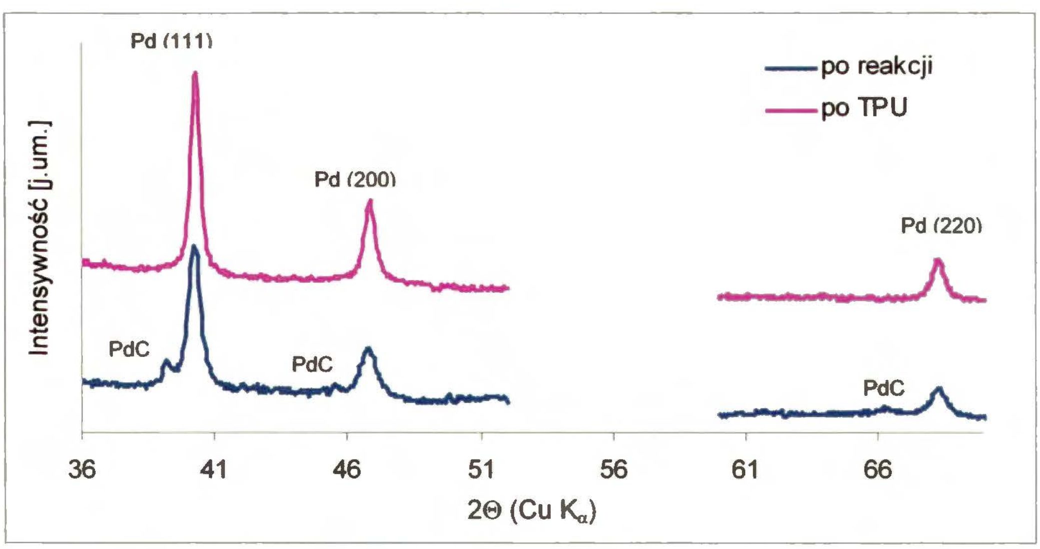
Rys. 17. Zmiana intensywności m/z 2 (H_2) dla katalizatorów 5%Pd/SiO_2 podczas podwójnego TPU. Pierwsze do 600°C, drugie do 200°C.

Zmiana intensywności dla wodoru (m/z 2) podczas TPU i TPU wtórnego pokazała niewielkie maksimum w okolicach 90°C dla katalizatora redukowanego w 400°C oraz brak

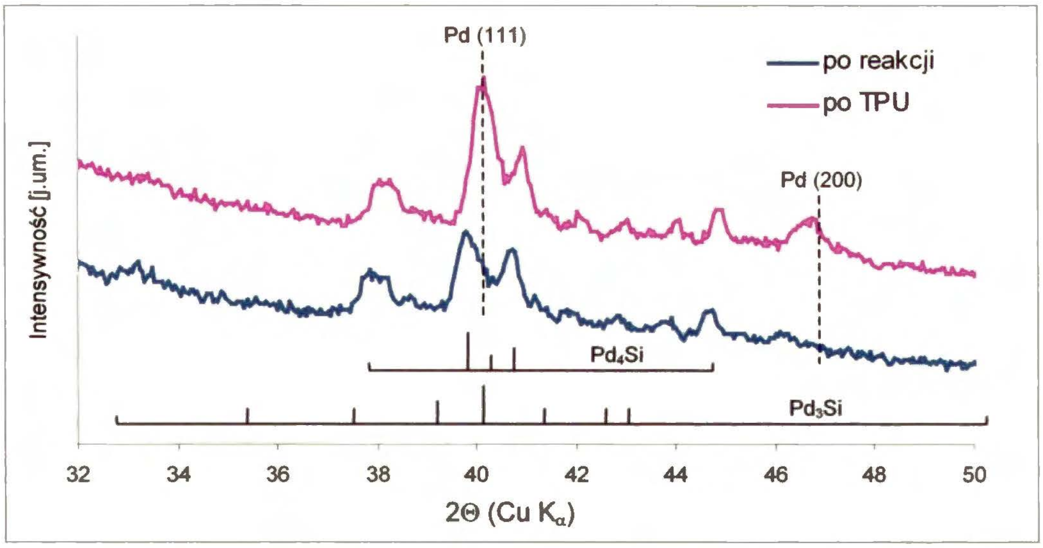
jakichkolwiek zmian w tym eksperymencie dla próbki redukowanej w 600°C. Większa intensywność sygnału pochodzącego od wodoru podczas powtórnego TPU (do 200°C) dla katalizatora redukowanego w 400°C była prawdopodobnie związana z usunięciem w pierwszym etapie depozytu węglowego z powierzchni palladu. Wyniki zaprezentowane na rysunku 17 potwierdzają przypuszczenie, że obecność krzemu w palladzie w podobny sposób wpływa na jego własności jak obecność węgla. W przypadku katalizatora redukowanego w niższej temperaturze powstawanie fazy wodorkowej było utrudnione, a w przypadku katalizatora redukowanego w wyższej temperaturze wręcz niemożliwe. Dopiero usunięcie węgla z powierzchni pierwszego katalizatora sprzyjało tworzeniu większych ilości β–PdH w początkowym stadium eksperymentu TPU2.

Badania XRD wykonano dla katalizatorów po redukcji, reakcji katalitycznej i po badaniach podwójnego TPU. Po obu sposobach redukcji, z refleksów (111) i (200), oszacowano wielkość krystalitów palladu. Wysoka temperatura oraz długotrwałe traktowanie spowodowało zwiększenie krystalitów palladu z 14 nm dla katalizatora redukowanego w 400°C do 17 nm dla katalizatora redukowanego w 600°C.

Badania XRD wykonane dla katalizatorów po reakcji katalitycznej i po badaniach podwójnego TPU zaprezentowano na rys. 18 i 19. Przypuszczano, że powstający podczas reakcji HCl może przyczyniać się do rozpadu powstałego podczas wysokotemperaturowej redukcji krzemku palladu. Wynik badania XRD katalizatora po reakcji wykazał jednak wyraźną obecność Pd_4Si w badanym obiekcie (rys. 19).



Rys. 18. Profil XRD dla katalizatora 5%Pd/SiO_2 redukowanego w 400°C: (a) – po reakcji katalitycznej, (b) – po badaniach TPU.



Rys. 19. Profil XRD dla katalizatora 5%Pd/SiO_2 redukowanego w 600°C: (a) – po reakcji katalitycznej, (b) – po badaniach TPU.

Technika rentgenowska i spektrometria masowa pozwoliły także na gruntowne zbadanie przyczyn gwałtownej dezaktywacji katalizatorów palladowych podczas hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu. Wcześniejsze badania [144] sugerowały, że powstawanie depozytu węglowego jest główną przyczyną spadku aktywności. Na rysunku 18 dla katalizatora redukowanego w 400°C wyraźnie widać obecność fazy PdC_x, która pochodzi z wnikania węgla uwolnionego z cząsteczki 1,2–DCE w głąb fazy palladu. 1,2–dichloroetan okazał się dobrym czynnikiem nawęglającym, podobnie jak wcześniej badany CCl_2F_2 [24,64]. Dezaktywacja próbki redukowanej w 400°C, podczas reakcji katalitycznej była związana wyłącznie z nawęglaniem powierzchni katalizatora. Takich zmian nie obserwowano jednak dla katalizatora wyżej redukowanego (rys. 19). Ponieważ przyczyną dezaktywacji układu krzemkowego nie był osadzający się na powierzchni katalizatora węgiel, przypuszczano, że może mieć ona związek ze wspomnianą już wcześniej stopniową segregacją nieaktywnego krzemu do powierzchni (blokowanie centrów palladowych), której konsekwencją był spadek aktywności, przy jednoczesnym wzroście selektywności do etenu.

Podsumowując:

Modyfikowany krzemem katalizator 5%Pd/SiO_2 wykazywał interesujące własności podczas hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu. Selektywność do pożądanego produktu – etenu osiągała 70% w 300°C, podczas gdy głównym produktem reakcji dla próbki redukowanej w 400°C w obszarze wszystkich temperatur był etan (~90% w 300°C).

Olbrzymie różnice w zachowaniu dwóch badanych obiektów były ściśle związane z różnicami w budowie ich powierzchni. Inkorporacja krzemu obniżała w znaczny sposób zdolności uwodorniające palladu, co prowadziło do zwiększenia selektywności do etenu. Przyczyną znacznej dezaktywacji katalizatora 5%Pd/SiO_2 podczas reakcji był depozyt węglowy osadzający się na powierzchni metalu. Dodatkowo próbka ta, w przeciwieństwie do katalizatora modyfikowanego krzemem, akumulowała znaczne ilości węgla również w głębi fazy palladu.

5.2. Katalityczna konwersja 1,2–dichloroetanu na katalizatorach 2% wag. Pd–Au/SiO_2

Modyfikowanie katalizatora palladowego innym metalem szlachetnym jest często stosowanym zabiegiem mającym na celu poprawę własności katalitycznych badanych obiektów. Z badań prowadzonych między innymi w IChF PAN wynika, że dodatek złota do palladu korzystnie wpływa na selektywność do pożądanego produktu w hydroodchlorowaniu CCl_2F_2 [24–26], dlatego też postanowiono sprawdzić jak domieszkowanie złotem wpłynie na zachowanie katalizatora palladowego w hydroodchlorowaniu 1,2–dichloroetanu.

Użyta w niniejszych badaniach seria katalizatorów 2%Pd–Au/SiO_2 (Serva) była wcześniej charakteryzowana metodami chemisorpcyjnymi i TPR [137].

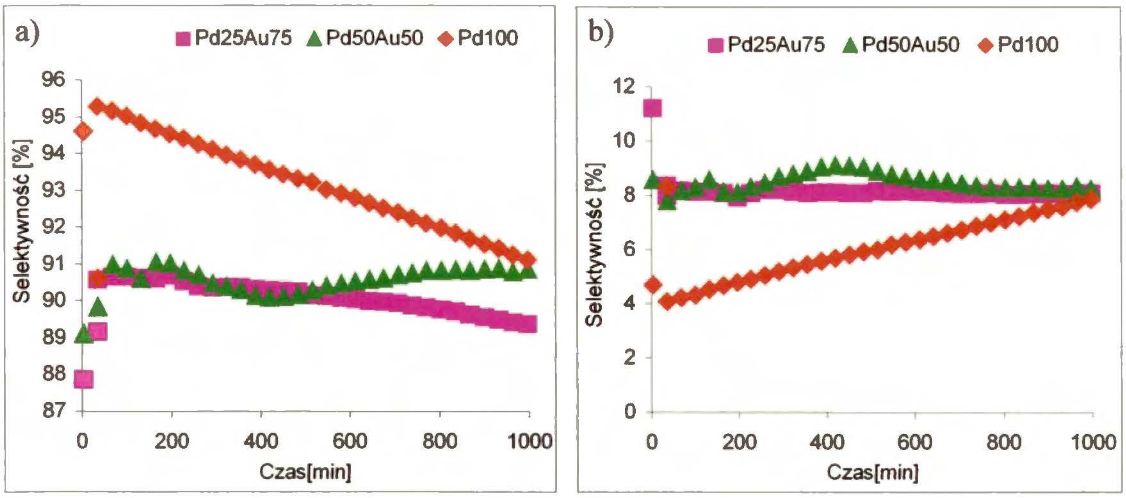
Naważka katalizatora użytego do badań konwersji 1,2–dichloroetanu zmieniała się w granicach 0.1÷0.3g. Przed pomiarem katalizatory poddawano 3–godzinnej redukcji w temperaturze 400°C, a następnie schładzano do temperatury reakcji, która dla tej serii katalizatorów wynosiła 210–230°C. Wyniki pomiarów zaprezentowano w tabeli 8.

Tabela 8. Wyniki hydroodchlorowania 1,2–DCE w zakresie temperatur 210–230°C dla 2%Pd–Au/SiO_2.

Katalizator	Temp. reakcji [°C]	Aktywność [mol/s*g_M][a]	Selektywność do głównych produktów [%]				E_{akt} [kJ/mol]
			C_2H_4	C_2H_6	C_2H_5Cl	C_2H_3Cl	
Pd100	230	1.48E–05	0.2	90.8	8.1	–	52.2±3.8
	220	1.11E–05	0.2	89.3	9.8	–	
	210	8.25E–06	0.1	87.8	11.4	–	
Pd50Au50	230	2.76E–05	0.02	90.9	8.1	–	45.0±2.1
	220	2.20E–05	0.01	89.0	10.2	–	
	210	1.70E–05	0.01	96.9	12.5	–	
Pd25Au75	230	3.58E–06	1.8	89.2	8.1	–	66.0±1.7
	220	1.92E–06	1.6	88.5	9.1	–	
	210	1.83E–06	1.3	87.7	10.4	–	
Au100	230	1.17E–07	69.9	–	–	27.6	67.6±2
	220	9.10E–08	74.8	–	–	24.7	
	210	6.60E–08	75.4	–	–	22.0	

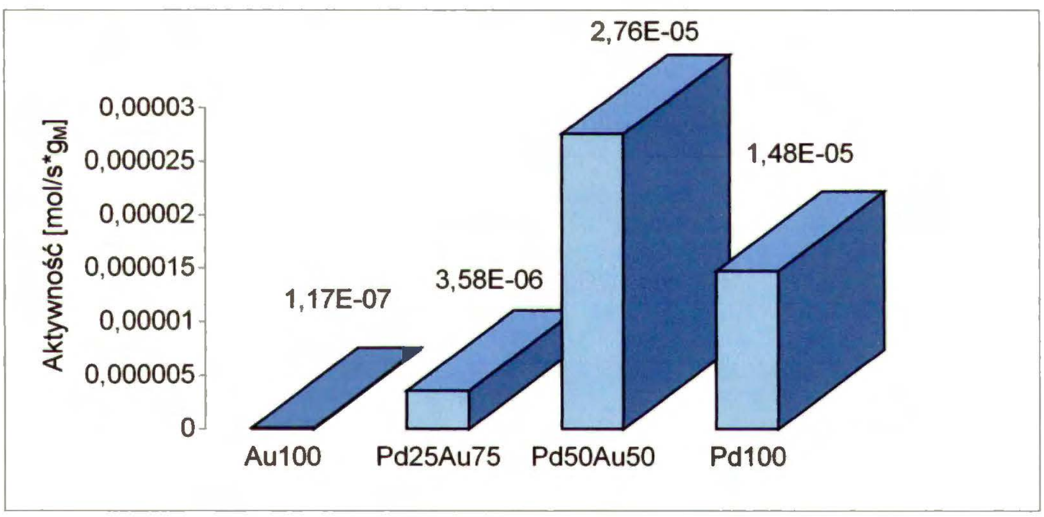
[a]Aktywność wyrażona jest w przeliczeniu na ilość metalu w próbce katalizatora użytego w reakcji.

Badane układy Pd–Au wykazywały aktywność katalityczną w hydroodchlorowaniu 1,2–dichloroetanu w badanym zakresie temperatur. Głównymi produktami reakcji dla katalizatora Pd100 i dwóch katalizatorów bimetalicznych były: etan i chloroetan. Z wcześniejszych badań [137] wynikało, że układy stopowe Pd–Au nie są w pełni zhomogenizowane, a wysoka selektywność do związku nasyconego i jego monochlorowcopochodnej potwierdziła wcześniejsze diagnozy. Przebieg reakcji determinowała obecność palladu w próbce (tabela 8). W czasie trwania reakcji selektywność do chloroetanu zwiększała się kosztem obniżania się selektywności do etanu, co zaprezentowano na rysunku 20. Mogłoby to sugerować, że w czasie reakcji katalitycznej powierzchnia katalizatora ulegała pewnym modyfikacjom. Jedynie monometaliczny katalizator Au odbiegał swoim zachowaniem od pozostałych. Jedynymi produktami reakcji dla tego katalizatora były: eten i chlorek winylu (pożądane produkty w hydroodchlorowaniu 1,2–DCE). Problem stanowiła jednak bardzo mała aktywność tego układu. W tabeli 8 zamieszczono także wartości pozornej energii aktywacji. Okazało się, że dla Au100 i Pd25Au75 wartość E_{akt} była większa niż dla Pd100 i katalizatora Pd50Au50. W przypadku tego ostatniego osiągnęła ona najmniejszą wartość w całej serii (45±2.1 kJ/mol), co może oznaczać, że w układzie tym pallad ze złotem oddziałują na siebie w największym stopniu.



Rys. 20. Zmiana selektywności do (a) – C_2H_6 i (b) – C_2H_5Cl w czasie hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w temperaturze 230°C na Pd–Au/SiO_2.

Przedstawiona na rysunku 21 zależność aktywności (wyrażonej w mol/min*g_M) od składu atomowego katalizatora wskazała na obecność efektu synergetycznego. Maksimum aktywności posiadał katalizator o składzie Pd50Au50.



Rys. 21. Zależność aktywności od składu fazy metalicznej dla reakcji w 230°C, (Pd–Au/SiO_2).

Podsumowując:

- seria katalizatorów 2%PdAu/SiO_2 wykazywała aktywność katalityczną w reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu; dominowały produkty typowe dla hydroodchlorowania 1,2–DCE na katalizatorze palladowym (etan i chloroetan). Wyjątkiem był mało aktywny katalizator Au100, w obecności którego powstawały eten i chlorek winylu

- na zachowanie katalizatorów prawdopodobnie miała wpływ niehomogeniczność stopów
- dla serii 2% PdAu/SiO_2 obserwowano efekt synergetyczny, maksimum aktywności w [mol/s*g_M] dla układu bimetalicznego Pd50Au50.

5.3. Katalityczna konwersja halogenopochodnych węglowodorów na katalizatorach Pd–Pt/γ–Al_2O_3.

Dobre efekty domieszkowania palladu złotem w hydroodchlorowaniu CCl_2F_2 oraz brak zadowalających rezultatów w reakcji 1,2–$C_2H_4Cl_2$ stały się inspiracją do zbadania wpływu innego metalu szlachetnego – Pt na przebieg hydroodchlorowania tych związków organicznych.

Poniższy rozdział poświęcony jest przedstawieniu wyników badań i dyskusji:

- chemisorpcji H_2, wykonanej metodą impulsową
- TPHD
- hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu w temperaturze 180°C
- hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w zakresie temperatur 200°C – 230°C
- TPU po reakcji z 1,2–DCE w 230°C
- TPU po reakcji z CFC–12

dla serii katalizatorów Pd–Pt/γ–Al_2O_3.

5.3.1. Chemisorpcja i TPHD.

Badania chemisorpcji i TPHD prowadzono przy użyciu aparatury przepływowej, której opis i schemat znajduje się w rozdziale 4.4, przy czym pomiary chemisorpcyjne wykonywano metodą impulsową stosując H_2 jako adsorbat. Celem ich było określenie dyspersji fazy metalicznej.

Utworzona seria katalizatorów Pd–Pt/γ–Al_2O_3 cechowała się wysoką dyspersją fazy metalicznej. Z rezultatów przedstawionych w tabeli 9 wynika, że największą dyspersję fazy metalicznej obserwowano dla monometalicznego katalizatora Pd100 (FE=0.77), podczas gdy dla pozostałych układów była ona porównywalna i wahała się w granicach FE = 0.54 ± 0.1.

W związku z tym wielkość cząstek obliczona ze wzoru $d_{nm} = 1.12/(H/M_{całkowity})$, gdzie

M = Pt + Pd [132], wykazała najmniejszą wartość dla katalizatora palladowego (~1.5 nm), a dla pozostałych układów była porównywalna (~2 nm). Zbyt małe napełnienie metalem oraz tło pochodzące od nośnika γ–Al_2O_3 uniemożliwiły zastosowanie metody dyfrakcji promieni X do oszacowania wielkości krystalitów oraz określenia stopnia homogeniczności katalizatorów stopowych.

Temperaturowo–programowany rozkład fazy wodorkowej, choć generalnie jest metodą niezwykle przydatną do diagnozowania stopnia zestopowania układów bimetalicznych zawierających Pd [26,110,153], nie przyniósł oczekiwanych rezultatów w przypadku katalizatorów Pd–Pt. Powodem była zbyt mała wielkość krystalitów palladu. Z danych literaturowych wynika bowiem, że dla wysoko zdyspergowanych katalizatorów palladowych tworzenie się fazy β–PdH jest znacznie utrudnione, a czasami wręcz niemożliwe [128,153,154].

Tabela 9. Wyniki pomiarów chemisorpcji dla serii katalizatorów Pd–Pt/Al_2O_3, wielkość cząstek metalu.

Katalizator[a]	**% wagowy metalu w katalizatorze**	**Dyspersja metalu wyznaczona z ilości adsorbowanego wodoru (FE)**[b]	**Wielkość cząstek**[c]**, w nm**
Pd100	1.0	0.77	1.5
Pd95Pt5	1.1	0.63	1.8
Pd90Pt10	1.2	0.44	2.5
Pd80Pt20	1.45	0.60	1.9
Pd50Pt50	2.8	0.49	2.3
Pt100	1.0	0.54	2.1

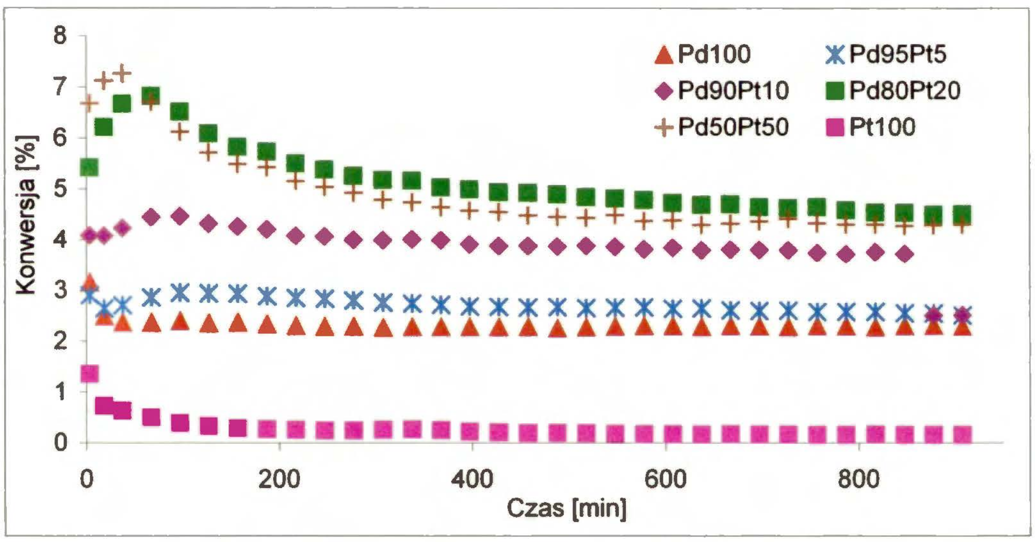
[a] wprowadzone oznaczenie PdXPtY określa procenty atomowe metali w fazie stopowej katalizatora (X + Y = 100%).
[b] FE= Fraction Exposed, dyspersja metalu wyznaczona z chemisorpcji wodoru, $H/M_{całkowity} = Pd_{całkowity} + Pt_{całkowity}$.
[c] wielkość cząstek obliczona ze wzoru d[nm] = $1.12/(H/M_{całkowity})$ [132].

5.3.2. Hydroodchlorowanie dichlorodifluorometanu

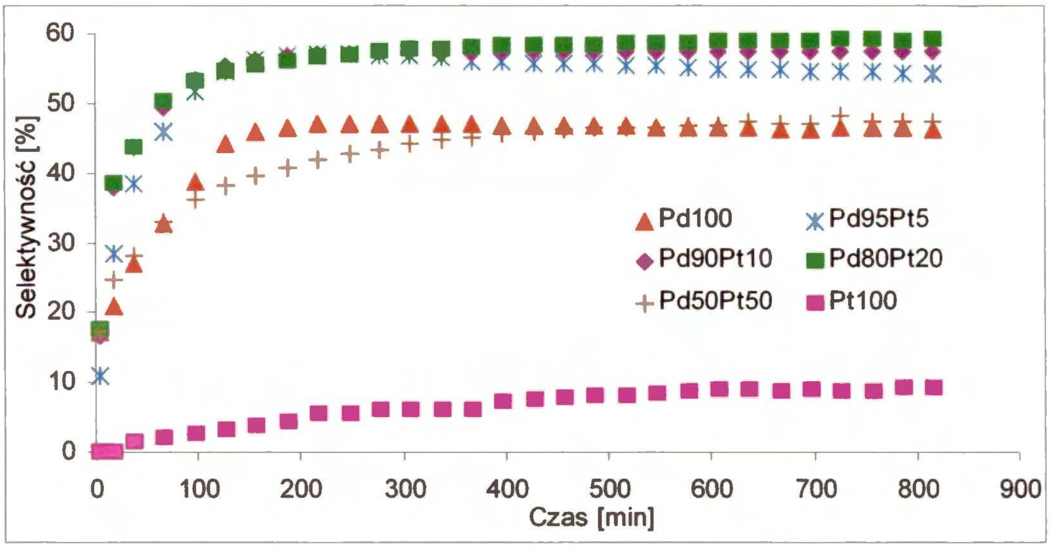
Reakcję hydroodchlorowania freonu CFC–12 prowadzono przy stosunku CFC–12:H_2 = 1:10 w obszarze temperatur 160–180°C, w aparaturze przepływowej, której schemat znajduje się w rozdziale 4.5.1. Przed reakcją katalizatory poddawano redukcji przez 3 godziny w 10%H_2/Ar w temperaturze 400°C.

Podczas trwającego około 16 godzin hydroodchlorowania CCl_2F_2 obserwowano stopniową dezaktywację większości katalizatorów. Z zaprezentowanych na rys. 22 zmian

aktywności wynika, że największą stabilnością cechował się katalizator Pd100 (dla którego konwersja stabilizowała się już po około 3 godzinach reakcji), podczas gdy dla pozostałych układów konwersja zmniejszała się z czasem i stabilizowała dopiero po 6–10 godzinach prowadzenia reakcji. Zjawisko to miało ścisły związek z obecnością platyny w katalizatorze, bowiem największe zmiany aktywności obserwowano dla Pd80Pt20 i Pd50Pt50. Na uwagę zasługuje także fakt, że katalizator Pd100 cechował się mniejszą aktywnością i selektywnością do pożądanego produktu niż katalizatory bimetaliczne, co przedstawiono na rys. 23. Najmniejszą aktywnością w czasie eksperymentów charakteryzował się katalizator Pt100, dla którego, ze względu na konwersję nie przekraczającą 0.16% w temperaturze 180°C, interpretacja uzyskanych wyników była znacznie utrudniona.



Rys. 22. Zmiany konwersji w czasie reakcji hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu w 180°C, dla serii Pd–Pt/Al_2O_3 przy stosunku CFC–12:H_2=1:10.



Rys. 23. Zmiany selektywności do CH_2F_2 w czasie hydroodchlorowania CCl_2F_2 na Pd–Pt/Al_2O_3 w temperaturze 180°C przy stosunku CFC–12:H_2 = 1:10.

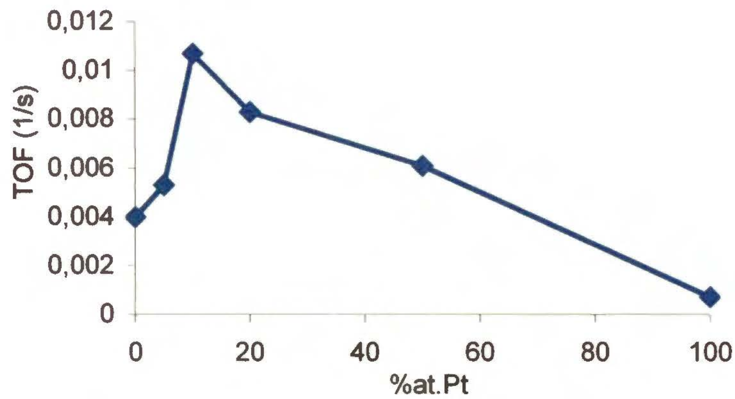
Oprócz CH_2F_2, produktami reakcji były także CH_4, $CClF_3$, CH_3Cl, $CHClF_2$ i CH_2ClF oraz śladowe ilości CHF_3, C_2H_6 i CH_2Cl_2. Selektywność do głównych produktów reakcji, a także TOF [s^{-1}] zaprezentowano w tabeli 10.

Tabela 10. Wyniki hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu na katalizatorach Pd–Pt/γ–Al_2O_3.

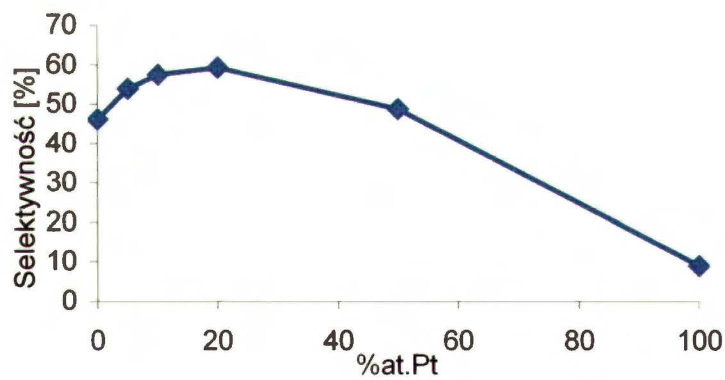
Katalizator	Temperatura reakcji, [°C]	Konwersja, [%]	Selektywność, [%]						TOF[a] [s^{-1}]
			CH_4	CH_2F_2	$CClF_3$	CH_3Cl	$CHClF_2$	CH_2ClF	
Pd100	180	2.27	44.7	46.2	2.8	3.0	1.3	1.8	0.0040
	170	1.55	41.3	49.6	2.9	2.9	1.7	1.6	0.0027
	160	1.02	37.4	53.0	5.2	3.8	–	–	0.0018
Pd95Pt5	180	2.48	32.1	53.9	3.4	6.3	0.5	2.4	0.0053
	170	1.73	29.1	58.2	3.2	5.9	0.5	2.0	0.0037
	160	1.18	26.3	62.6	2.8	5.3	0.6	1.6	0.0025
Pd90Pt10	180	3.72	34.1	57.5	1.0	2.5	3.0	1.9	0.0107
	170	2.50	30.5	61.1	1.0	2.5	3.4	1.6	0.0072
	160	1.67	27.5	64.6	0.7	2.1	3.8	1.2	0.0048
Pd80Pt20	180	4.51	31.5	59.2	1.3	2.6	3.3	2.1	0.0083
	170	2.99	27.6	63.5	1.0	2.4	3.7	1.8	0.0055
	160	1.94	23.5	68.3	0.6	2.2	4.0	1.4	0.0036
Pd50Pt50	180	4.27	35.4	48.8	0.6	7.5	6.2	1.5	0.0061
	170	2.89	31.0	52.8	0.5	7.5	7.1	1.2	0.0041
	160	1.85	27.2	57.8	0.2	7.0	7.7	–	0.0026
Pt100	180	0.16	56	9	0.5	7	28	–	0.0007
	170	0.12	52	10	–	6	32	–	0.0005
	160	0.10	49	10	–	–	41	–	0.0004

[a]TOF obliczony z uwzględnieniem danych z tabeli 9.

Obecność maksimów aktywności (TOF) – rys. 24 i selektywności do CH_2F_2 (produkt pożądany) – rys. 25 wskazują na korzystny efekt dotowania palladu platyną. Ponadto obecność tych efektów synergetycznych wskazuje na istotny stopień wymieszania obu metali. W przeciwnym razie uzyskano by „addytywność", tzn. łagodne przejście od dobrych własności katalitycznych palladu do raczej słabych własności charakterystycznych dla platyny.



Rys. 24. Zależność TOF od składu atomowego fazy metalicznej katalizatora – maksimum aktywności katalitycznej (TOF) dla stopu Pd90Pt10, temperatura reakcji 180°C.



Rys. 25. Zależność selektywności do CH_2F_2 od składu atomowego fazy metalicznej katalizatora w reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 w temperaturze 180°C.

Z rys. 25 wynika, że wprowadzenie niewielkich ilości platyny (10–20%) ma znaczący wpływ na poprawienie selektywności do difluorometanu, bowiem osłabia siłę wiązania metal–substrat. W związku z tym adkarbeny CF_2, które są stadium przejściowym do utworzenia CH_2F_2 [99–101] są słabiej wiązane z powierzchnią Pd–Pt niż powierzchnią Pd–Pd, dzięki czemu ich desorpcja połączona z uwodornieniem prowadzi do powstania pożądanego produktu (CH_2F_2). Zbyt silne wiązanie CF_2 z palladem prowadziłoby do jego

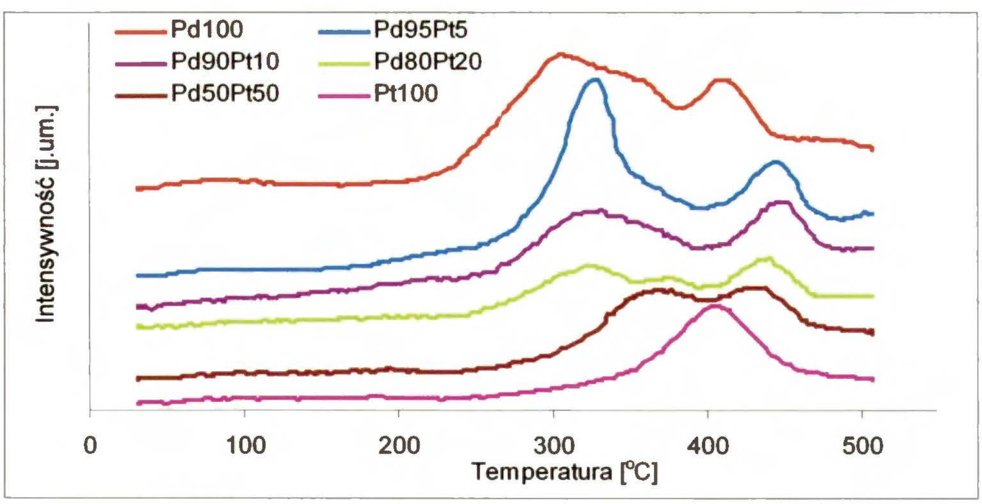
całkowitej dehalogenacji i w konsekwencji utworzenia CH_4 jako jedynego produktu reakcji lub do powstania depozytu węglowego.

5.3.3. TPU katalizatorów po reakcji z CCl_2F_2

Interesujących informacji dostarczyły także badania temperaturowo–programowanego uwodornienia depozytów osadzonych na powierzchni katalizatorów podczas hydroodchlorowania freonu, co zostało zaprezentowane na rysunku 26. Eksperymenty prowadzono z użyciem spektrometru masowego, a szczegóły dotyczące aparatury i procedury badań zawarte są w rozdziale 4.5.3.

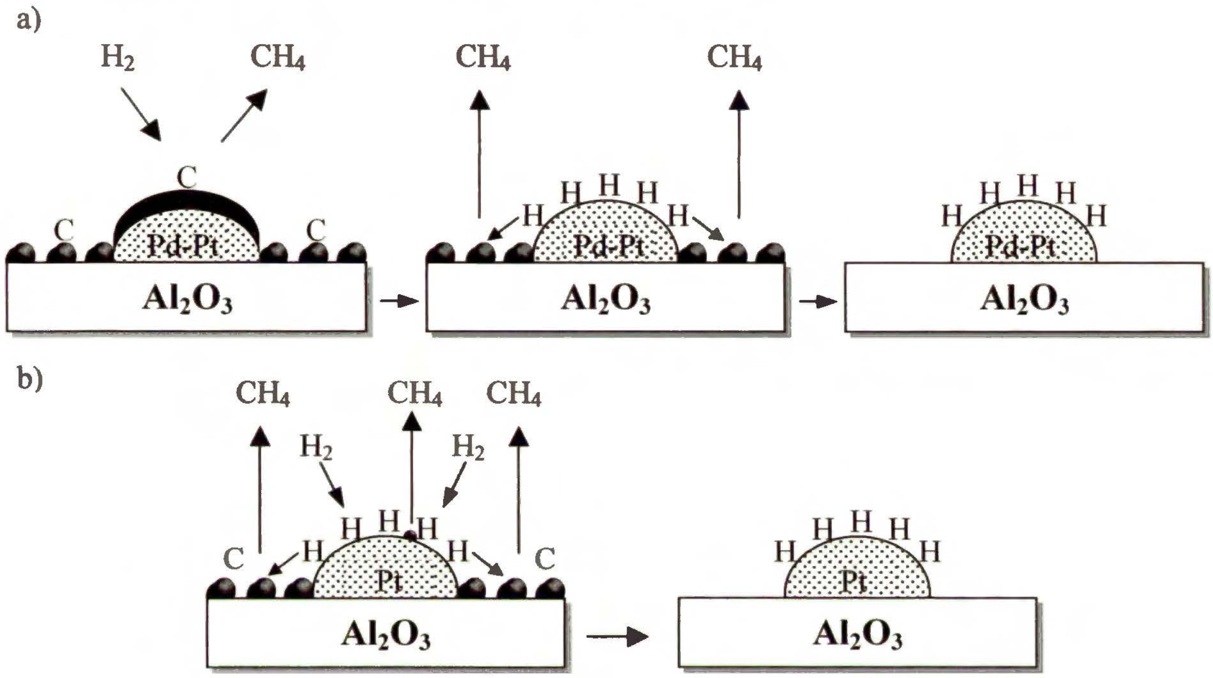
Monitorowano dwanaście wartości m/z jednak największe różnice były widoczne dla CH_4, m/z 15 i 16. Ze względu na fakt, że m/z 16 mogła być „skażona" udziałem H_2O, do monitorowania metanu wybrano masę 15 (rys. 26).

Okazało się, że jeden z najbardziej aktywnych, a zarazem najbardziej selektywny do pożądanego produktu katalizator (Pd80Pt20) posiadał najmniej depozytu węglowego. W przebiegu TPU katalizatora Pd100 i katalizatorów bimetalicznych obserwowane są dwa maksima. Pierwsze z nich, w zakresie temperatur 300–350°C, zmniejsza się w miarę jak wzrasta udział procentowy platyny w badanych obiektach i związane jest z usunięciem depozytu węglowego z powierzchni metalu. Drugie maksimum intensywności m/z 15 pojawia się w zakresie temperatur 400–450°C i jest spowodowane uwodornieniem nawęglonej podczas reakcji powierzchni nośnika γ–Al_2O_3. Jedynie katalizator Pt100 posiada pojedyncze maksimum w profilu TPU w okolicach 400°C, co może świadczyć o tym, że podczas hydroodchlorowania CFC–12 na katalizatorze Pt100 nawęgleniu ulegał tylko nośnik.



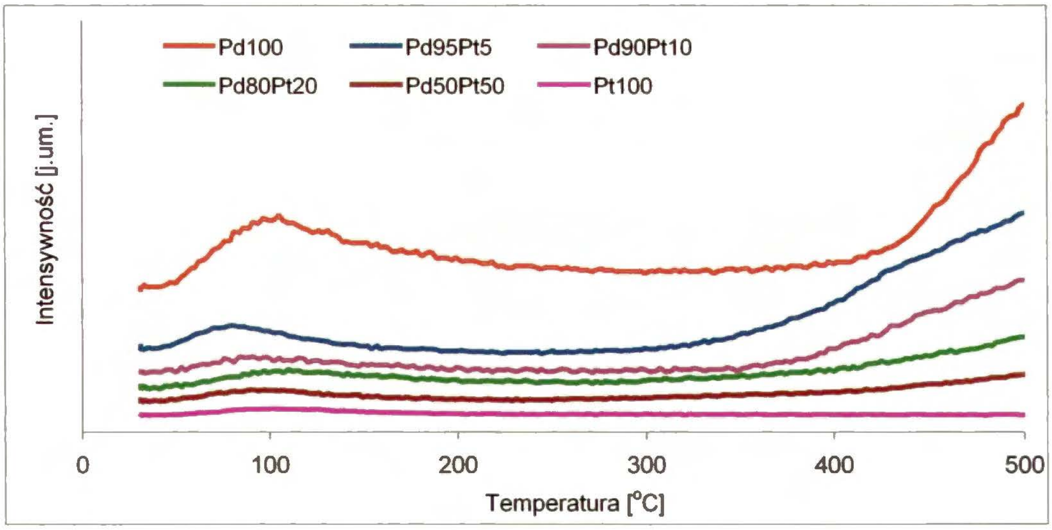
Rys. 26. Zmiany intensywności m/z 15 (CH_4) w trakcie TPU katalizatorów Pd–Pt/γ–Al_2O_3 po reakcji z dichlorodifluorometanem w 180°C.

Przesunięcie maksimum w kierunku niższych temperatur dla Pt100 związane jest prawdopodobnie ze swoistymi własnościami platyny, która w tym przypadku stała się źródłem zdysocjowanego wodoru służącego do oczyszczenia powierzchni nośnika. Dla pozostałych katalizatorów uwodornienie depozytu węglowego z powierzchni tlenku glinu zachodzi później, ponieważ poprzedza je proces oczyszczania powierzchni metalu. Proponowany mechanizm usuwania węgla z powierzchni katalizatorów bimetalicznych i katalizatora Pt100 zaprezentowano na poniższym schemacie.



Rys. 27. Mechanizm usuwania węgla z powierzchni układów bimetalicznych Pd–Pt i monometalicznego katalizatora Pt.

Na rysunku 28 przedstawiono zmiany m/z 20 odpowiadające ewolucji HF podczas temperaturowo–programowanego uwodornienia użytych w reakcji katalizatorów Pd–Pt/Al_2O_3. Największe zmiany obserwowane były powyżej 300°C i nie kończyły się do 500°C (koniec eksperymentu). Może to być dowodem silnej modyfikacji nośnika fluorem pochodzącym z fluorometanu. To znane z literatury [155] zjawisko odgrywało dużą rolę w czasie hydroodchlorowania CCl_2F_2 na katalizatorze Pd/Al_2O_3 [100,101]. Z rysunku 28 wynika także, że podczas reakcji z freonem najmniej aktywny katalizator Pt100 nie ulegał fluorowaniu. Uzyskane wyniki sugerują, że w pewnej mierze fluorowanie γ–Al_2O_3 związane było z efektem spillover fluoru (pochodzącego z CCl_2F_2) z powierzchni palladu na nośnik.



Rys. 28. Zmiany intensywności m/z 20 (odpowiadającej HF) w trakcie TPU katalizatorów Pd–Pt/γ–Al_2O_3 po hydroodchlorowaniu CCl_2F_2.

5.3.4. Hydroodchlorowanie 1,2–dichloroetanu

Pd i Pt jako metale najczęściej stosowane w reakcjach hydroodchlorowania różnych związków chlorowcopochodnych z powodzeniem zostały użyte do katalizowania przemian 1,2–dichloroetanu. Reakcję hydroodchlorowania 1,2–DCE prowadzono w dwóch zakresach temperatur: 180–200°C i 210–230°C, przy czym stosunek 1,2–DCE:H_2 za każdym razem wynosił 1:1.

W przypadku reakcji prowadzonej w 200°C głównymi produktami reakcji były:CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_5Cl oraz 1,2–$C_2H_2Cl_2$. Wartości uzyskanych selektywności oraz TOF w tej temperaturze przedstawiono w tabeli 11.

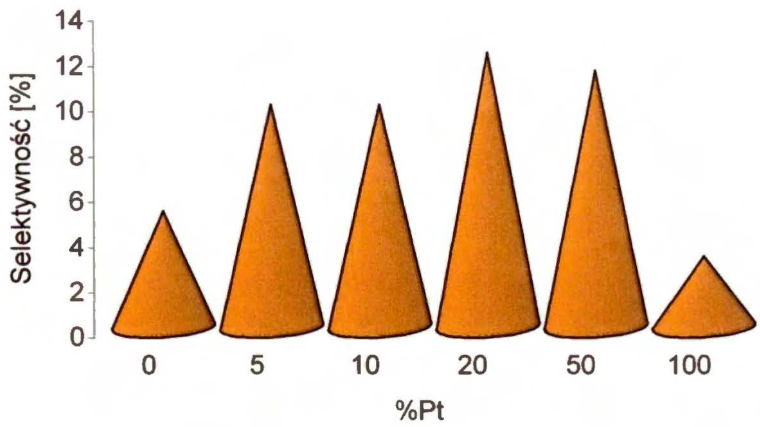
Tabela 11. Wyniki badań hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w temperaturze 200°C dla Pd–Pt/γ–Al_2O_3.

Katalizator	Temp. reakcji [°C]	Selektywność do głównych produktów [%][a]					TOF $[s^{-1}]$[b]	E_{akt} [kJ/mol]
		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_5Cl	1,2–$C_2H_2Cl_2$		
Pd100	200	1.7	0.03	88.7	5.1	3.9	0.0224	75.7±2.5
	190	1.6	0.03	86.7	6.4	4.7	0.0145	
	180	1.6	0.02	85.0	7.8	5.1	0.0094	
Pd95Pt5	200	1.1	0.02	88.5	9.8	0.5	0.0209	73.4±1.9
	190	0.9	0.01	85.9	12.3	0.5	0.0135	
	180	1.2	–	82.9	14.2	0.6	0.0085	
Pd90Pt10	200	1.0	0.01	88.5	9.8	0.4	0.0326	75.5±1.1
	190	1.0	0.01	86.5	11.8	0.5	0.0219	
	180	1.1	–	84.5	13.7	0.6	0.0139	
Pd80Pt20	200	0.9	–	86.4	12.1	0.5	0.0273	70.4±4.3
	190	0.8	–	83.6	15.0	0.5	0.0186	
	180	0.8	–	80.7	17.6	0.7	0.0116	
Pd50Pt50	200	0.3	–	88.1	11.3	0.2	0.0509	46.3±1.4
	190	0.2	–	85.2	14.4	0.2	0.0395	
	180	0.1	–	81.6	17.9	0.3	0.0294	
Pt100	200	1.2	0.1	84.6	3.1	9.4	0.0066	69.3±0.7
	190	0.7	0.1	82.3	3.5	12.0	0.0045	
	180	–	–	75.5	4.2	16.0	0.0030	

[a]Pozostałe produkty reakcji: C_2H_3Cl, C_3H_8, C_4H_{10}.
[b]TOF policzony w oparciu o dane z tabeli 9.

Z przeprowadzonych badań wynika jednoznacznie, że produktami reakcji w tym zakresie temperatur były węglowodory nasycone oraz ich chloropochodne. Głównym produktem reakcji we wszystkich przypadkach był etan, a selektywność do tego produktu wahała się w granicach od 80% (dla reakcji w 180°C) do około 97% (dla reakcji w 230°C). Wartości liczbowe dla reakcji w 230°C zawarte są w tabeli 12. Drugim co do ważności produktem reakcji był chloroetan, dla którego selektywność dla wszystkich obiektów malała ze wzrostem temperatury.

O ile selektywność do C_2H_6 była porównywalna dla wszystkich badanych obiektów i wahała się w zakresie 84.6–88.7% w temperaturze 200°C, o tyle w przypadku selektywności do C_2H_5Cl najwyższe wartości obserwowano dla katalizatorów stopowych, maksymalną wartość obserwowano dla katalizatora stopowego Pd80Pt20, co wyraźnie podkreśla wpływ platyny na modyfikację powierzchni katalizatora palladowego (rys. 29).



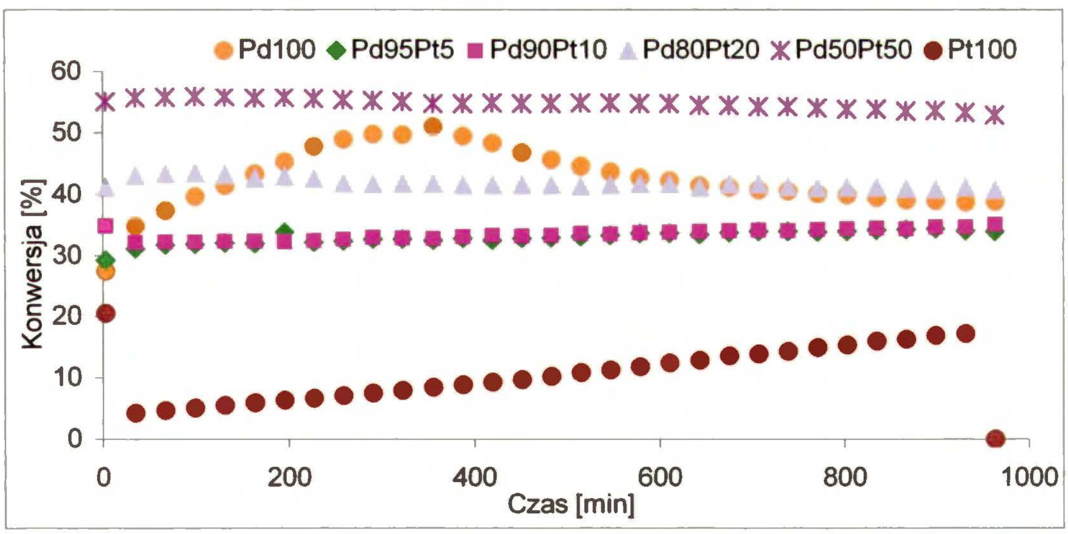
Rys. 29. Zmiana selektywności do C_2H_5Cl od składu atomowego katalizatora, hydroodchlorowanie 1,2–DCE, temperatura reakcji 200°C.

Zwiększenie o 30°C temperatury procesu oraz ilości katalizatora wpłynęło na zwiększenie konwersji, w porównaniu do eksperymentów w obszarze 200°C. Największą aktywnością charakteryzował się katalizator bimetaliczny o składzie atomowym Pd50Pt50. (rys. 30, tabela 12). Katalizatory Pd50Pt50 i Pd80Pt20 wykazywały największą stabilność. Najmniej stabilny okazał się katalizator Pd100, który w początkowej fazie reakcji ulegał powolnej aktywacji, a po upływie około 10 godzin eksperymentu stopniowo obniżał swoją aktywność i dopiero po 14 godzinach reakcji stabilizował się na poziomie około 40% konwersji. Z kolei katalizatory zawierające w swoim składzie niewielkie domieszki Pt (Pd95Pt5 i Pd90Pt10) oraz katalizator Pt100 aktywowały się w czasie trwania procesu.

Tabela 12. Wyniki hydroodchlorownia 1,2–DCE w zakresie temperatur 210–230°C dla Pd–Pt/γ–Al_2O_3.

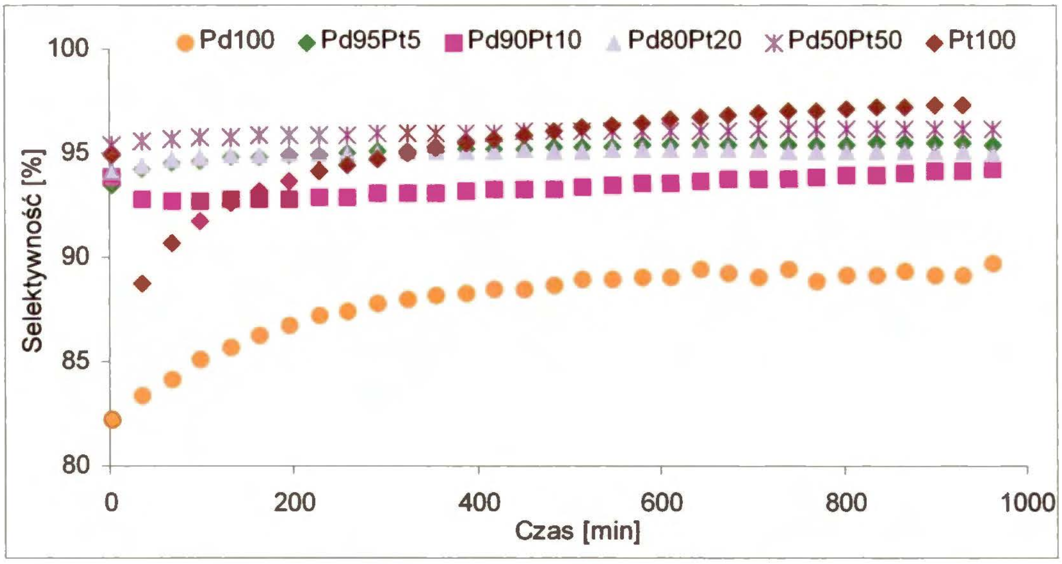
Katalizator	Temperatura reakcji [°C]	Selektywność do głównych produktów [a] [%]			TOF[s^{-1}] Aktywność [mol/s*g_M]	E_{akt} [kJ/mol]
		CH_4	C_2H_6	C_2H_5Cl		
Pd100	230	0.93	88.9	1.5	0.043 (3.10E–04)	53.9±1.3
	220	0.68	92.4	2.5	0.032 (2.34E–04)	
	210	0.51	91.3	3.5	0.025 (1.86E–04)	
Pd95Pt5	230	1.24	95.4	2.6	0.043 (2.45E–04)	45.4±3.7
	220	0.97	94.5	3.9	0.035 (2.01E–04)	
	210	0.75	92.5	6.3	0.027 (1.53E–04)	
Pd90Pt10	230	0.98	94.2	4.5	0.060 (2.28E–04)	42.9±1.4
	220	0.79	92.4	6.6	0.050 (1.90E–04)	
	210	0.65	89.6	9.5	0.038 (1.45E–04)	
Pd80Pt20	230	1.97	95.1	1.8	0.044 (2.14E–04)	33.4±1.4
	220	1.49	94.4	3.4	0.039 (1.89E–04)	
	210	1.13	92.6	5.8	0.032 (1.54E–04)	
Pd50Pt50	230	1.58	96.2	0.9	0.036 (1.17E–04)	44.0±1.9
	220	0.86	95.7	1.9	0.031 (9.86E–05)	
	210	0.64	93.9	3.5	0.023 (7.50E–05)	
Pt100	230	0.72	97.4	0.4	0.048 (1.33E–04)	66.5±0.9
	220	0.58	96.7	0.6	0.034 (9.52E–05)	
	210	0.48	95.8	0.8	0.025 (6.84E–05)	

[a]Pozostałe produkty reakcji to: C_2H_4, C_3H_8, C_2H_5Cl, izobutan, n–butan, 1,2–dichloroeten.



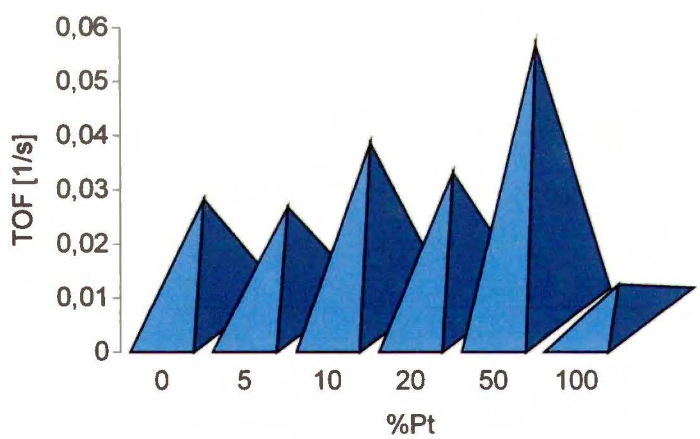
Rys. 30. Zmiany konwersji w czasie hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w temperaturze 230°C dla serii katalizatorów Pd–Pt/γ–Al_2O_3.

Katalizator Pt100 oraz katalizatory bimetaliczne wykazywały wysoką selektywność do etanu (rys. 31), z tym, że w przypadku katalizatora platynowego selektywność stopniowo rosła w czasie, aby po upływie około 10 godzin reakcji osiągnąć najwyższą wartość ze wszystkich badanych układów.



Rys. 31. Zmiany selektywności do C_2H_6 w czasie hydroodchlorowania 1,2–DCE w 230°C, katalizatory Pd–Pt/γ–Al_2O_3.

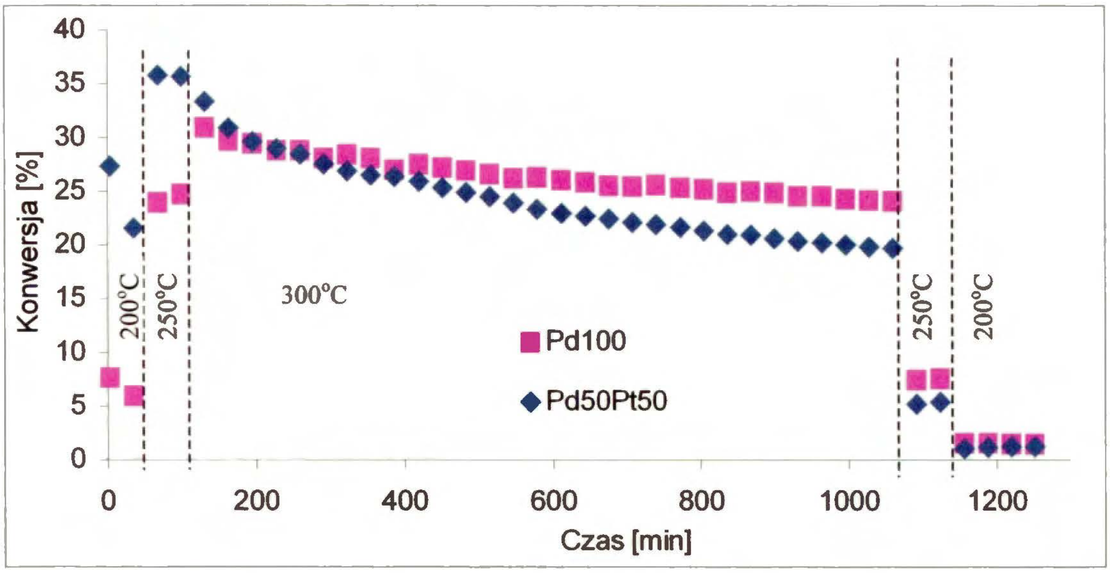
Zarówno dla reakcji w 200 jak i w 230°C obserwowane było maksimum aktywności (TOF). Na rysunku 32 widać wyraźne maksimum TOF w niższej temperaturze dla katalizatora o składzie procentowym Pd50Pt50.



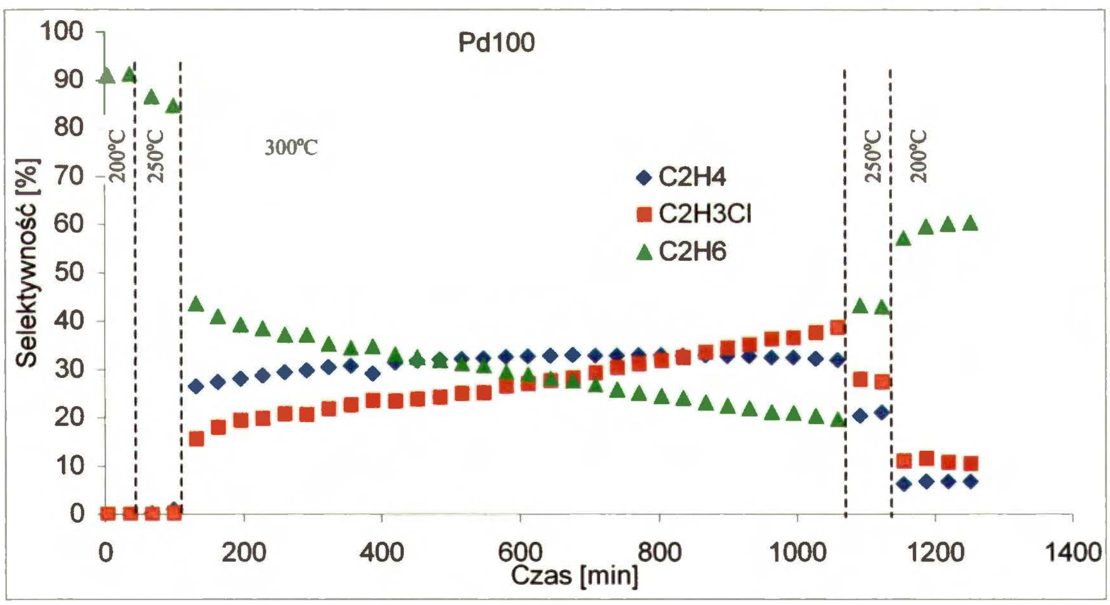
Rys. 32. Zależność TOF od składu katalizatora, temperatura reakcji 200°C, Pd–Pt/γ–Al_2O_3.

Dla dwóch katalizatorów: Pd100 i Pd50Pt50 wykonano badania w obszarze wysokich temperatur. Za każdym razem naważka katalizatora użytego do reakcji wynosiła 20 mg. Eksperymenty polegały na monitorowaniu przebiegu reakcji ze zmianami temperatury, przy czym pierwsze dwie analizy wykonywano dla temperatury 200°C, dwie kolejne dla 250°C, a najwięcej, bo trzydzieści analiz dla 300°C. Następnie temperaturę obniżano wykonując

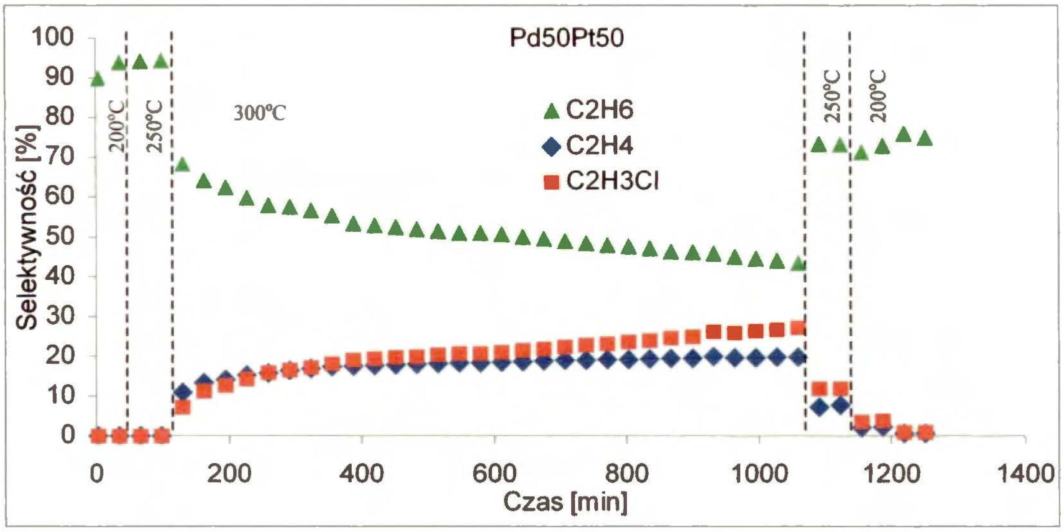
kolejno: dwie analizy dla 250°C, a potem dla 200°C. Na rysunku 33 przedstawiona jest zmiana konwersji w czasie dla obydwóch próbek.



Rys. 33. Zmiana konwersji w czasie hydroodchlorowania 1,2–DCE w 200, 250 i 300°C dla katalizatorów Pd100 i Pd50Pt50.



Rys. 34a. Zmiana selektywności do głównych produktów reakcji w 200, 250 i 300°C dla katalizatora 1%$Pd/\gamma-Al_2O_3$.



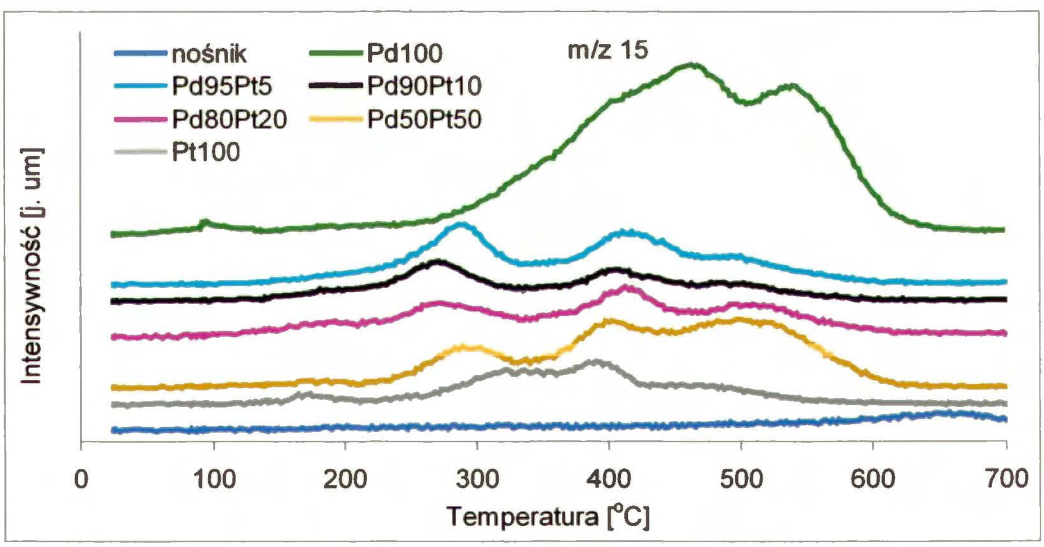
Rys. 34b. Zmiana selektywności do głównych produktów reakcji w 200, 250 i 300°C dla katalizatora Pd50Pt50.

Z eksperymentów przeprowadzonych dla Pd100 i Pd50Pt50 w 300°C wynika, że zastosowanie tak wysokiej temperatury reakcji wiąże się z szybką dezaktywacją katalizatora (rys. 33). Badania te okazały się jednak interesujące ze względu na powstające produkty reakcji. Na wykresach 34a i 34b zaprezentowano zmiany selektywności do głównych produktów. O ile w 200 i w 230°C głównym produktem reakcji był etan, o tyle w 300°C znacznie zwiększyła się selektywność do etenu i chloroetenu (pożądanych produktów reakcji). Dużo lepsze własności w tym względzie posiadał w wysokiej temperaturze monometaliczny katalizator palladowy. Obniżenie temperatury do 250, a potem do 200°C wpłynęło na znaczne obniżenie konwersji w porównaniu z wcześniejszymi wynikami. Zmiany selektywności do poszczególnych produktów również nie pokrywały się z rezultatami uzyskanymi przed reakcją w 300°C. Wzrost selektywności do C_2H_4 i C_2H_3Cl, przy jednoczesnym obniżeniu aktywności, szczególnie dla katalizatora palladowego, mógł mieć związek z silnym nawęglaniem się powierzchni katalizatora i powstawaniem PdC_x.

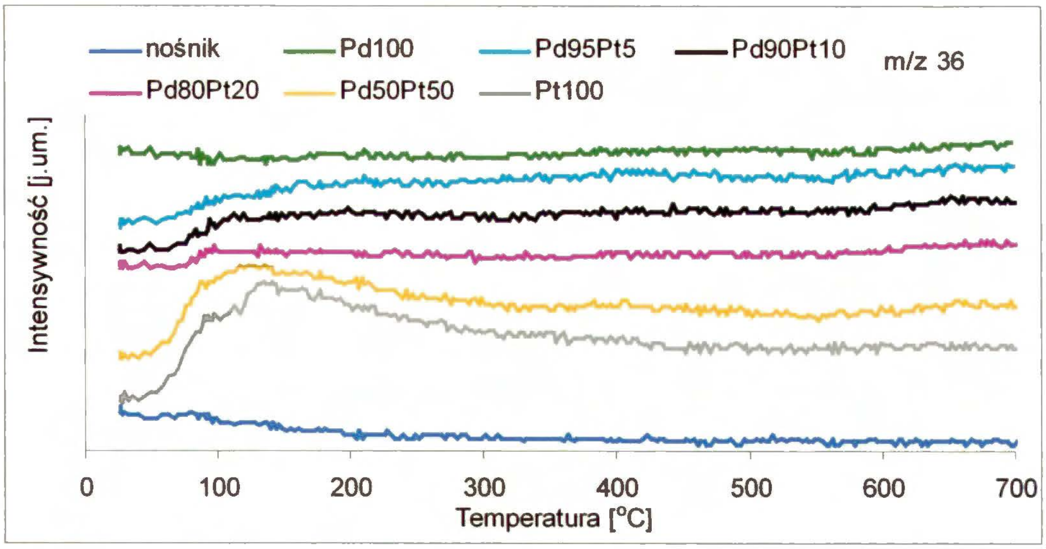
5.3.5. TPU katalizatorów po reakcji z 1,2–dichloroetanem

Interesujących informacji dostarczyły także badania temperaturowo–programowanego uwodornienia depozytu osadzonego na powierzchni katalizatorów po reakcji 1,2–dichloroetanu w 230°C. Ze zmiany m/z 15 odpowiadającej CH_4 wyraźnie wynika, że największemu nawęgleniu ulegał w czasie reakcji katalizator Pd100. Na rys. 35 widoczne są 2 maksima w przebiegu krzywej TPU. Pierwsze z nich prawdopodobnie jest związane

z usuwaniem węgla z powierzchni metalu, a drugie z oczyszczaniem powierzchni nośnika. Oba maksima są mocno przesunięte w kierunku wysokich temperatur (>400°C). Już niewielki dodatek platyny spowodował drastyczne zmniejszenie się ilości depozytu węglowego na powierzchni katalizatora. Obiekty najbardziej aktywne podczas hydroodchlorowania 1,2–DCE w 230°C charakteryzowały się najmniejszym nawęgleniem powierzchni. Dla katalizatorów bimetalicznych również wyraźnie zaznaczają się 2 maksima w przebiegu TPU i są one przesunięte względem Pd100 w kierunku niższych temperatur (250–300°C). Katalizator Pt100 posiada rozmyty pik desorpcji CH_4, co może być związane z oczyszczaniem powierzchni nośnika z powstałego koksu. Zaprezentowana na rysunku 36 zmiana intensywności m/z 36 wykazała, że w czasie reakcji katalitycznej jedynie na powierzchni katalizatorów Pt100 i Pd50Pt50 osadzały się depozyty zawierające w swoim składzie chlor. Desorpcja HCl przebiegała dla tych obiektów w obszarze niskotemperaturowym (100–200°C), co może świadczyć o tym, że depozyty te były słabo związane z powierzchnią katalizatora.



Rys. 35. Zmiana intensywności m/z 15 (CH_4) w trakcie TPU katalizatorów Pd–Pt/γ–Al_2O_3 po reakcji hydroodchlorowania 1,2–DCE w temperaturze 230°C.



Rys. 36. Zmiana intensywności m/z 36 dla katalizatorów Pd–Pt/γ–Al_2O_3 po reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w temperaturze 230°C.

Podsumowując:

Pd jak i Pt są metalami o silnych własnościach uwodorniających, w związku z czym zachowanie katalizatorów Pd–Pt/Al_2O_3 podczas hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu można uznać za zgodne z oczekiwaniami (zarówno Pd jak i Pt wykazywały dużą selektywność do produktów całkowitego uwodornienia). Platyna, jako metal bardziej szlachetny od palladu, posiadała nieco inne własności katalityczne. Jak już wspominano wcześniej, jej rola związana była z faktem, że platyna tworzy słabsze wiązania metal–chlor i metal–węgiel niż katalizator palladowy [87]. W związku z tym katalizatory palladowe modyfikowane tym metalem znacznie mniej niż monometaliczny katalizator palladowy dezaktywowały się w czasie reakcji. Erley [156, 157] stwierdził, że energia aktywacji desorpcji chloru z powierzchni platyny jest znacznie mniejsza niż desorpcji chloru z monokryształów Pd. Okazało się, że dla płaszczyzny (111) wynosi ona 199 kJ/mol dla Pt i 253 dla Pd, a dla płaszczyzny (110) te wartości wynoszą odpowiednio 249 i 272 kJ/mol. Różne powinowactwo obydwu metali do chloru w połączeniu z wartością siły wiązania C–Cl w cząsteczce chloroalkanu sugeruje, że katalityczne zachowanie Pd, Pt i ich stopów w reakcji hydroodchlorowania można powiązać z regułą Sabatiera [158]. Energia dysocjacji wiązania C–Cl dla 1,2–dichloroetanu jest dość wysoka i wynosi 348.1 ± 9.6 kJ/mol [159] i jest porównywalna z energią dysocjacji wiązania C–Cl dla CCl_2F_2 (346± 13.4 kJ/mol). Literatura wskazuje, że rozerwanie wiązania C–Cl jest etapem limitującym szybkość reakcji hydroodchlorowania [69,77]. Wysoka energia dysocjacji wiązania C–Cl musi być

„skompensowana" odpowiednio dużą wartością energii wiązania metal–chlor. Jeśli to wiązanie jest za słabe, a tak jest np. w przypadku Au, silne wiązanie C–Cl może nie ulegać aktywacji. Jeśli natomiast jest zbyt silne, jak w przypadku Pd–Cl, powierzchnia katalizatora staje się w znacznym stopniu zablokowana i szybkość reakcji jest obniżona. Niewielki dodatek platyny (która słabiej od palladu wiąże chlor) do palladu może prowadzić do osłabienia wiązania pallad – chlor i tym samym do zwiększenia aktywności katalitycznej.

W związku z tym wprowadzając platynę do katalizatora palladowego możemy wpływać na aktywność katalityczną badanych układów, a także sterować selektywnością do produktów niepełnego odchlorowania poprzez tłumienie katalitycznych własności palladu.

5.4. Katalityczna konwersja 1,2–dichloroetanu dla serii katalizatorów Pd–Co/SiO_2.

Hydroodchlorowanie 1,2–dichloroetanu prowadzono dla serii katalizatorów 1% wag. Pd–Co/SiO_2 i mieszaniny fizycznej. Dla tych układów wykonano wcześniej pomiary TPR, chemisorpcji, XRD [137].

5.4.1. Hydroodchlorowanie 1,2–dichloroetanu na serii katalizatorów 1% wag. Pd–Co/SiO_2

Serię katalizatorów 1% wag. Pd–Co/SiO_2 przebadano w reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w obszarze dwóch temperatur: 230°C i 250°C. Eksperymenty prowadzono w aparaturze przepływowej opisanej w podrozdziale 4.5.1, a masa katalizatora użytego do reakcji wynosiła ~200 mg. Przed rozpoczęciem reakcji każdy z katalizatorów redukowano w mieszaninie 10%H_2/Ar w temperaturze 400°C przez okres 3 godzin, a szczegóły dotyczące procedury traktowania opisano w podrozdziale 4.5.2.

Z wyników przedstawionych w tabeli 13 widać, że najmniejszą konwersję, bez względu na temperaturę, wykazywał katalizator Co100, a jedną z przyczyn takiego zachowania monometalicznego katalizatora kobaltowego była nie w pełni zredukowana faza metaliczna. Wiadomo bowiem z literatury dotyczącej katalizatorów o małej zawartości tego metalu [160,161], że kobalt jest tylko częściowo zredukowany w temperaturze poniżej 800°C.

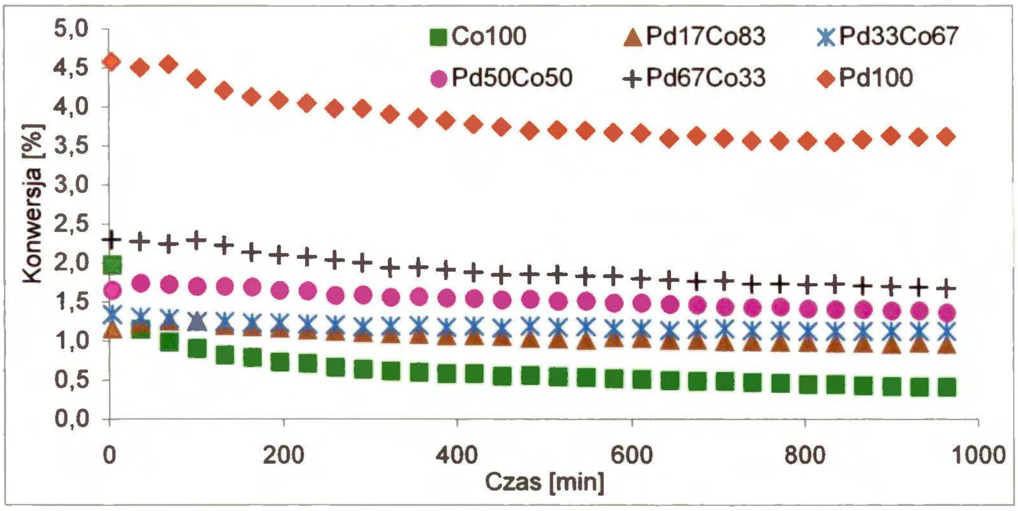
Z przeprowadzonych wcześniej pomiarów TPR [137] wynikało, że układy stopowe charakteryzują się niepełną homogenicznością fazy bimetalicznej, co mogło mieć wpływ na ich zachowanie w badanej reakcji.

W trakcie reakcji w 230°C większość katalizatorów ulegała jedynie nieznacznej dezaktywacji, jedynym wyjątkiem okazał się katalizator Co100, który w znacznym stopniu obniżył swoją aktywność w trakcie pierwszych dwóch godzin trwania procesu (rys. 37). Największą konwersję obserwowano dla Pd100, a w miarę wzrostu zawartości kobaltu w katalizatorze, konwersja ulegała obniżeniu aż do wartości 0.41% dla katalizatora kobaltowego.

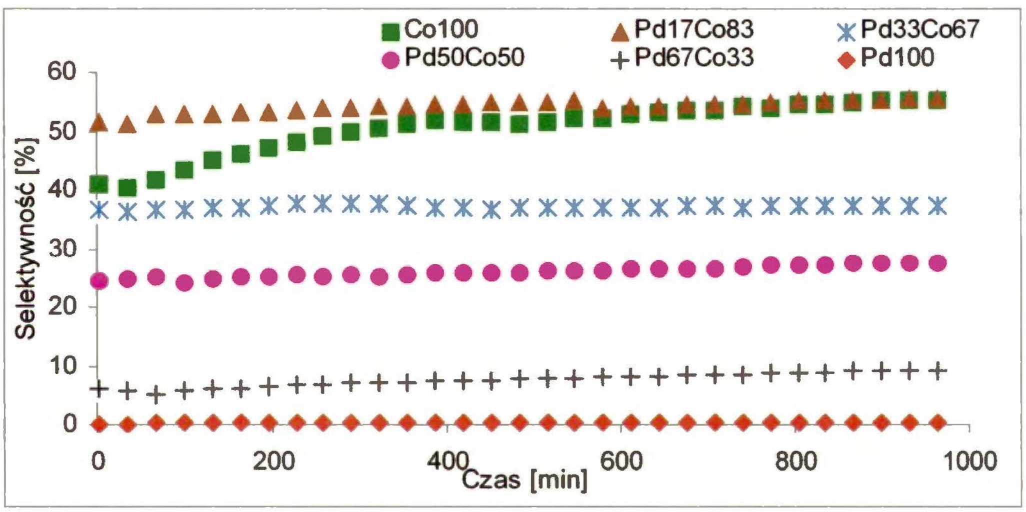
Selektywność do etenu w czasie reakcji była stabilna tylko dla Co100 (rys. 38 i 39). Dla katalizatorów bimetalicznych zwłaszcza dla temperatury reakcji 250°C systematycznie rosła i osiągnęła najwyższą wartość (71 %) dla katalizatora Pd17Co83. Może być to tłumaczone zjawiskiem segregacji kobaltu do powierzchni w czasie hydroodchlorowania 1,2–DCE pod wpływem środowiska reakcji (wysokie powinowactwo do chloru). Dla katalizatora Pd100 i katalizatorów bogatych w pallad głównym produktem reakcji był etan i jak widać na rysunku 40, selektywność do tego produktu była stabilna.

Tabela 13. Wyniki badań hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu na katalizatorach 1 % wag Pd–Co/SiO_2: konwersja, selektywność do C_2H_6 i C_2H_4 oraz aktywność do etenu.

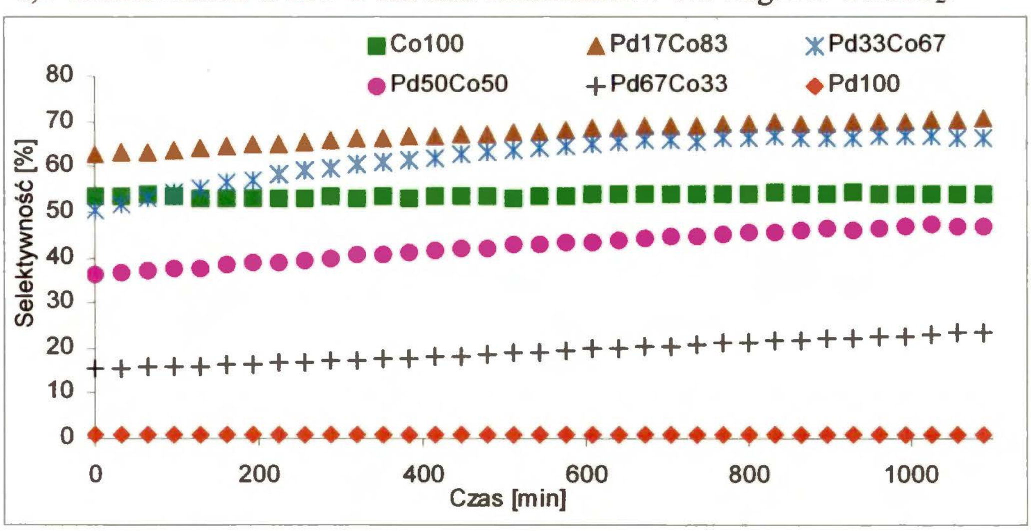
Katalizator	Temperatura [°C]	Konwersja [%]	Selektywność [%]		Aktywność [μmol/s* g_{kat}]
			C_2H_6	C_2H_4	
Pd100	230	3,62	90,8	0,3	0,298
	250	5,00	92,3	3,7	0,007
Pd67Co33	230	1,64	85,8	9,7	0,064
	250	1,93	72,5	2,4	0,075
Pd50Co50	230	1,35	67,9	28,0	0,052
	250	1,56	46,7	46,0	0,008
Pd33Co67	230	1,13	58,4	37,3	0,044
	250	1,14	24,0	66,0	0,005
Pd17Co83	230	0,96	38,6	55,7	0,037
	250	1,09	22,6	71,0	0,008
Co100	230	0,41	–	55,2	0,007
	250	0,38	–	53,9	0,004



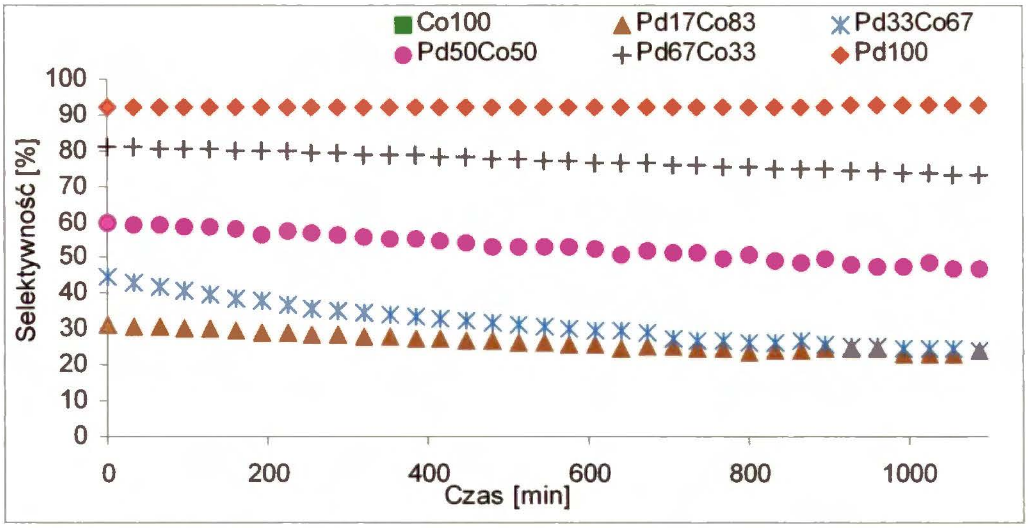
Rys. 37. Zmiany konwersji w czasie reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w 230°C, dla serii katalizatorów 1% wag. Pd–Co/SiO_2.



Rys. 38. Zmiany selektywności do etanu w czasie reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w 230°C dla serii katalizatorów 1% wag. Pd–Co/SiO_2.

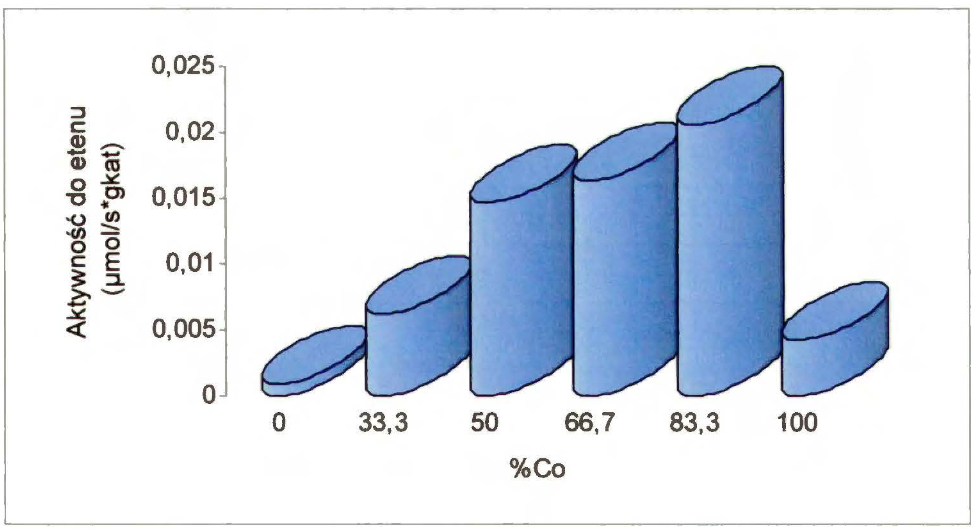


Rys. 39. Zmiany selektywności do etenu w czasie reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w 250°C dla serii katalizatorów 1% wag. Pd–Co/SiO_2.

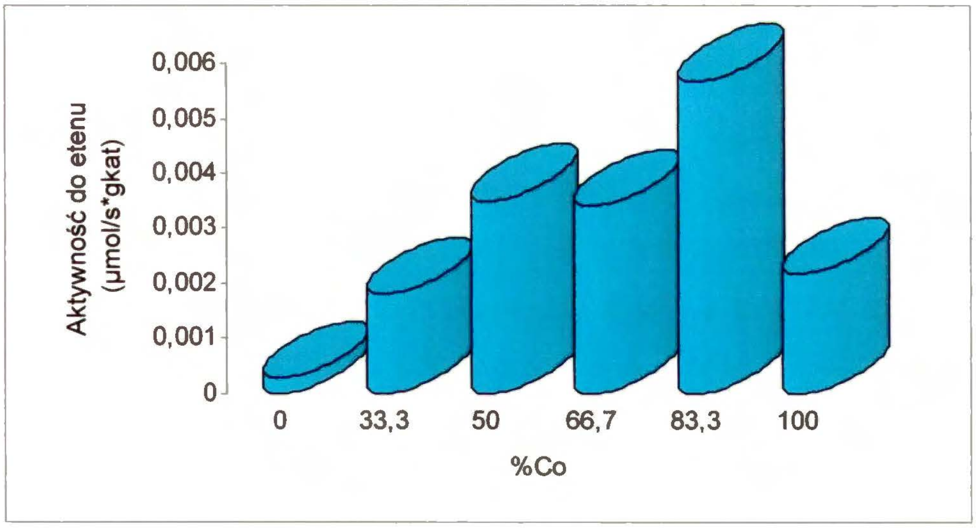


Rys. 40. Zmiana selektywności do etanu w czasie reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w 250°C dla serii katalizatorów 1% wag. Pd–Co/SiO_2.

Ciekawych rezultatów dostarczyła także zależność aktywności do etenu od składu katalizatora, bowiem dla obu temperatur reakcji pojawił się efekt synergetyczny z maksimum aktywności dla katalizatora o składzie atomowym Pd17Co83, co zaprezentowano poniżej (rys. 41 i 42). Przedstawienie aktywności w µmolach/min*g_{kat} a nie TOF, związane było z faktem, że ani chemisorpcja impulsów H_2, ani chemisorpcja impulsów CO nie odzwierciedlały rzeczywistej dyspersji fazy metalicznej bogatych w kobalt katalizatorów stopowych [137].



Rys. 41. Zależność aktywności do etenu od składu atomowego fazy metalicznej katalizatora w 230°C, (1% wag. Pd–Co/SiO_2).

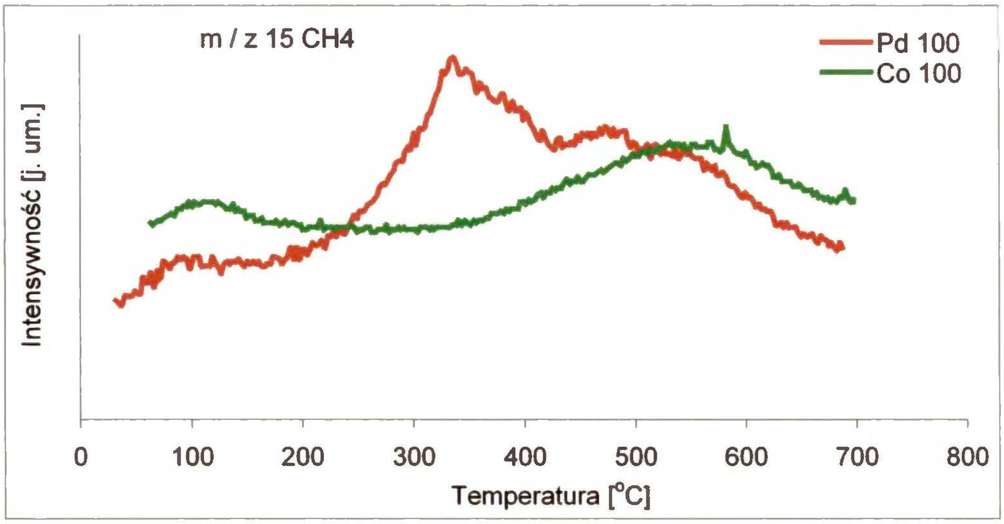


Rys. 42. Zależność aktywności do etenu od składu atomowego fazy metalicznej katalizatora w 250°C, (1% wag. Pd–Co/SiO_2).

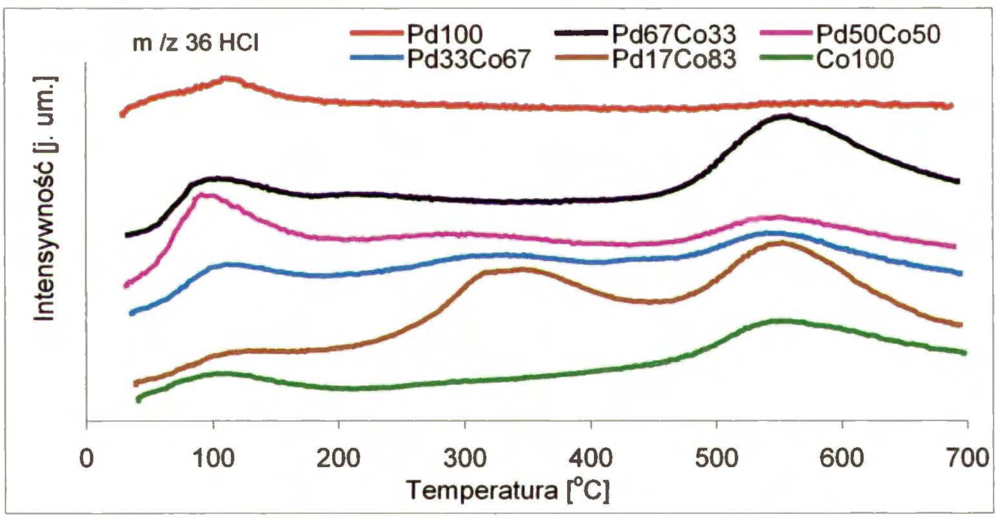
5.4.2. Temperaturowo–programowane uwodornienie (TPU) serii katalizatorów 1% wag. Pd–Co/SiO_2 po reakcji z 1,2–DCE

Ważnych informacji dostarczyły także badania temperaturowo–programowanego uwodornienia obiektów użytych w hydroodchlorowaniu 1,2–DCE (rys. 43 i 44). Szczegóły dotyczące procedury prowadzenia procesu oraz schemat aparatury znajdują się w rozdziale 4.5.3. Porównanie zmian m/z 15 (CH_4) dla dwóch monometalicznych próbek wykazało, że podczas reakcji większemu nawęgleniu ulega katalizator Pd100 niż Co100. Profil intensywności dla katalizatora palladowego posiadał 2 maksima, które świadczą o uwodornieniu węgla zarówno z powierzchni metalu (maksimum 300–400°C) jak i z powierzchni krzemionki (zmiany powyżej 500°C). Zmiany m/z 15 dla katalizatora Co100 sugerują, że nawęgleniu praktycznie ulegał tylko nośnik. Z rysunku 44 prezentującego wydzielanie się HCl (m/z 36) podczas TPU wynika, że dla katalizatora Pd100 widoczne jest jedno maksimum intensywności, a dla wszystkich katalizatorów bimetalicznych i katalizatora Co100 widoczne są dwa maksima zmian intensywności m/z 36. Pojedyncze maksimum dla katalizatora Pd100 i pierwsze maksimum dla stopów bogatych w Pd pojawiało się w okolicach 100°C i było związane z oczyszczaniem się powierzchni tych katalizatorów z depozytów zawierających w składzie chlor. Drugie intensywne maksimum dla obiektów bimetalicznych i Co100 związane jest prawdopodobnie z usuwaniem chloru z powierzchni kobaltu, a wydzielający się HCl pochodzi zarówno z depozytu jak i z redukcji prekursora ($CoCl_2*6H_2O$) użytego do preparatyki. Dla najaktywniejszego katalizatora Pd17Co83, te dwa maksima są do siebie zbliżone (pierwsze przesunięte w kierunku wyższych temperatur)

i obydwa bardzo intensywne, co może sugerować, że pojawiające się około 350°C wzmocnienie sygnału związane jest z oczyszczaniem powierzchni Pd–Co, a drugie pochodzi od odseparowanej fazy kobaltowej.



Rys. 43. Wydzielanie się metanu podczas temperaturowo–programowanego uwodornienia (TPU) depozytu węglowego z katalizatora 1% wag. Pd/SiO_2 i 1% wag. Co/ SiO_2.



Rys. 44. Wydzielanie się HCl podczas temperaturowo–programowanego uwodornienia (TPU) katalizatorów 1% wag. Pd–Co/SiO_2 użytych w hydroodchlorowaniu 1,2–dichloroetanu.

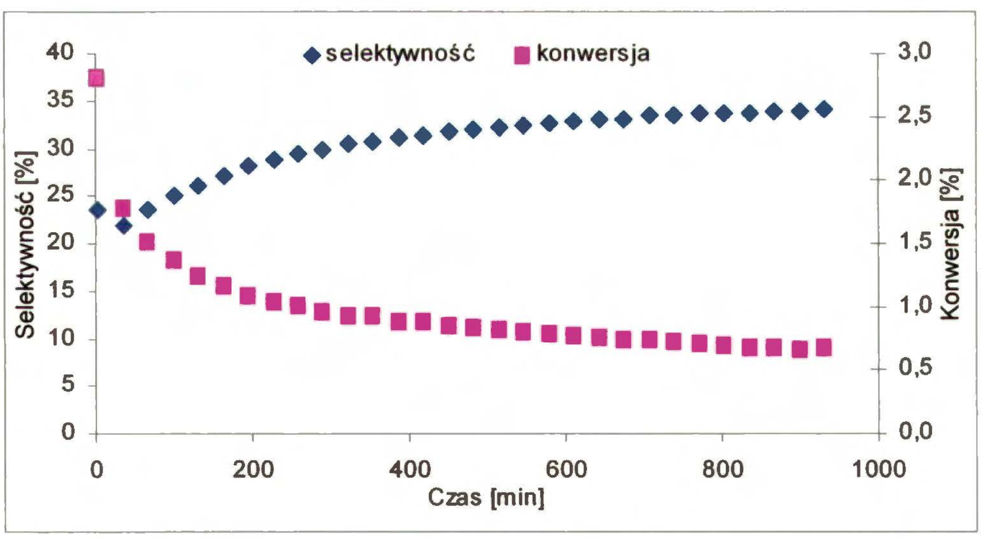
Podsumowując:

Rezultaty badań hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu otrzymane dla serii katalizatorów 1% wag. Pd–Co/SiO_2 ściśle zależą od składu fazy metalicznej. Podczas reakcji na czystym katalizatorze palladowym ponad 90%–owa selektywność do etanu była związana z silnymi uwodorniającymi właściwościami tego metalu. Z kolei czysty katalizator kobaltowy wykazywał znikomą aktywność w czasie reakcji, co mogło być związane z tworzeniem się silnych połączeń metal – chlor [162] i blokowaniem powierzchni aktywnej katalizatora. Stąd

też dobre rezultaty przyniosło połączenie obu metali, bowiem Pd i Co świetnie się uzupełniły w tej reakcji. Z jednej strony wprowadzenie kobaltu powodowało zwiększenie selektywności do pożądanego produktu, a obecność palladu, jako źródła aktywnego wodoru sprzyjała oczyszczaniu powierzchni Co z silnie zaadsorbowanych atomów chloru.

5.4.3. Hydroodchlorowanie 1,2–dichloroetanu z użyciem mieszaniny fizycznej

Na otrzymane wyniki mogła mieć wpływ także, stwierdzona wcześniej [137], niehomogeniczność badanych stopów, dlatego postanowiono sprawdzić w jaki sposób brak dobrego wymieszania fazy metalicznej wpływa na przebieg reakcji hydroodchlorowania 1,2–DCE. W tym celu sporządzono mieszaninę fizyczną złożoną z 1% wag. Co/SiO_2 i 1% wag. Pd/SiO_2, przy czym skład atomowy metali został tak dobrany aby odpowiadał zawartości odpowiednich metali w katalizatorze bimetalicznym 1%wag. Pd17Co83. Wykazywała ona bardzo niską aktywność w reakcji hydroodchlorowania 1,2–DCE w temperaturze 230 °C (konwersja poniżej 1%), a selektywność do etenu cały czas rosła i po około 21 godzinach trwania reakcji osiągnęła wartość 34% (rys. 45).



Rys. 45. Zmiany selektywności do etenu i konwersji w czasie hydroodchlorowania 1,2–DCE dla mieszaniny odpowiadającej składowi atomowemu fazy metalicznej Pd17Co83 w temperaturze 230°C.

Tabela 14. Dane kinetyczne hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu z użyciem mieszaniny fizycznej.

Mieszanina fizyczna	**Selektywność [%] do głównych produktów**					**Aktywność do etenu [μmol/s g_{kat}]**
	CH_4	**C_2H_4**	**C_2H_6**	**C_2H_3Cl**	**C_2H_5Cl**	
Mieszanina 1 Odpowiednik Pd17Co83	1.9	34.1	38.4	22.8	2.7	3.28E–09

Uzyskano jakościową zgodność między wynikami otrzymanymi dla układu Pd17Co83 i mieszaniny fizycznej. W obu przypadkach obserwowany był wzrost selektywności do C_2H_4, przy jednoczesnym spadku konwersji. Niższa wartość selektywności do etenu uzyskana dla mieszaniny fizycznej w porównaniu z katalizatorem stopowym mogła mieć związek z różnicami w dyspersji palladu dla katalizatorów w mieszaninie fizycznej i układzie Pd17Co83.

5.5. Katalityczna konwersja 1,2–dichloroetanu dla katalizatorów palladowych modyfikowanych miedzią

Nośnikowe katalizatory Pd–Cu mają istotne znaczenie w katalizie, między innymi w konwersji węglowodorów, czy utlenianiu aldehydów. Niezależne prowadzone w tym samym czasie badania w ramach niniejszego doktoratu, na Uniwersytecie Tulane w Nowym Orleanie [56] oraz na uniwersytecie w Liege w Belgii [57] potwierdziły możliwość ich zastosowania także w hydroodchlorowaniu 1,2–dichloroetanu.

W rozdziale tym przedstawione będą wyniki badań wraz z dyskusją pomiarów chemisorpcyjnych i TPHD, reakcji hydroodchlorownia 1,2–dichloroetanu oraz temperaturowo–programowanego uwodornienia (TPU) katalizatorów po reakcji z 1,2–dichloroetanem.

5.5.1. Katalityczna konwersja 1,2–dichloroetanu dla serii katalizatorów 2% wag. Pd–Cu/SiO_2

5.5.1.1. Badania chemisorpcyjne dla serii katalizatorów Pd–Cu/SiO_2

W celu określenia dyspersji fazy metalicznej, prowadzono badania chemisorpcyjne impulsów wodoru w aparaturze przepływowej. Szczegóły proceduralne i schemat aparatury opisane są w podrozdziałach 4.4.1 i 4.4.2. Przed pomiarem każdy z katalizatorów był redukowany przez 3 h w temperaturze 400°C, a adsorpcję impulsów adsorbatu prowadzono

w temperaturze 70°C. Podwyższona temperatura adsorpcji miała zabezpieczyć przed powstawaniem wodorku palladu oraz zwiększyć szybkość chemisorpcji.

Z przeprowadzonych wcześniej badań chemisorpcyjnych dla układów Pd–Cu/nośnik [137] wynika, że tylko na centrach palladowych mamy do czynienia z nieodwracalną adsorpcją wodoru, a stechiometria procesu wynosi 1:1. Dla układów stopowych pewna jego ilość może adsorbować się również na powierzchni miedzi w wyniku efektu spillover z centrów palladowych.

W związku z tym badania chemisorpcji impulsów H_2 wykonano dla Pd100 i katalizatorów bimetalicznych, a wyniki zaprezentowano w tabeli 15. Katalizator palladowy charakteryzował się największą dyspersją, a średnia wielkość cząstek tego metalu była poniżej 4 nm. W przypadku katalizatorów stopowych wielkość cząstek palladu zmieniała się w przedziale od 4.3 nm dla katalizatora Pd75Cu25 do około 5.9 nm dla katalizatorów o składzie atomowym Pd50Cu50 i Pd25Cu75. Taki wynik był dowodem istotnego oddziaływania palladu z miedzią w układach bimetalicznych, w przeciwnym razie dyspersja palladu nie zmieniałaby się ze wzrostem zawartości miedzi w próbce.

Bezpośrednio po badaniu chemisorpcyjnym każdą z próbek studzono do temperatury pokojowej w przepływie 10%H_2/Ar, a następnie wykonano TPHD. Jedynie dla monometalicznego katalizatora palladowego był widoczny rozkład fazy wodorkowej (β–PdH), a uzyskana wartość stosunku H/Pd wyniosła w przybliżeniu 0.2. Brak fazy wodorkowej w przypadku bimetalicznych układów Pd–Cu/SiO_2, świadczy o dobrym wymieszaniu obu metali.

5.5.1.2. Hydroodchlorowanie 1,2–dichloroetanu

Reakcję prowadzono w szklanej aparaturze przepływowej opisanej w rozdziale 4.5.1. Masa katalizatorów użytych do hydroodchlorowania wynosiła ~200 mg, wyjątek stanowiły katalizatory Pd100 i Pd75Cu25, dla których naważka została zmniejszona o połowę. Przed pomiarami katalizatory redukowano w przepływie 10%H_2/Ar w temperaturze 400°C przez okres 3 h. Wartości selektywności do głównych produktów (C_2H_4 i C_2H_6) oraz pozornej energii aktywacji E_{akt} przedstawiono w tabeli.15.

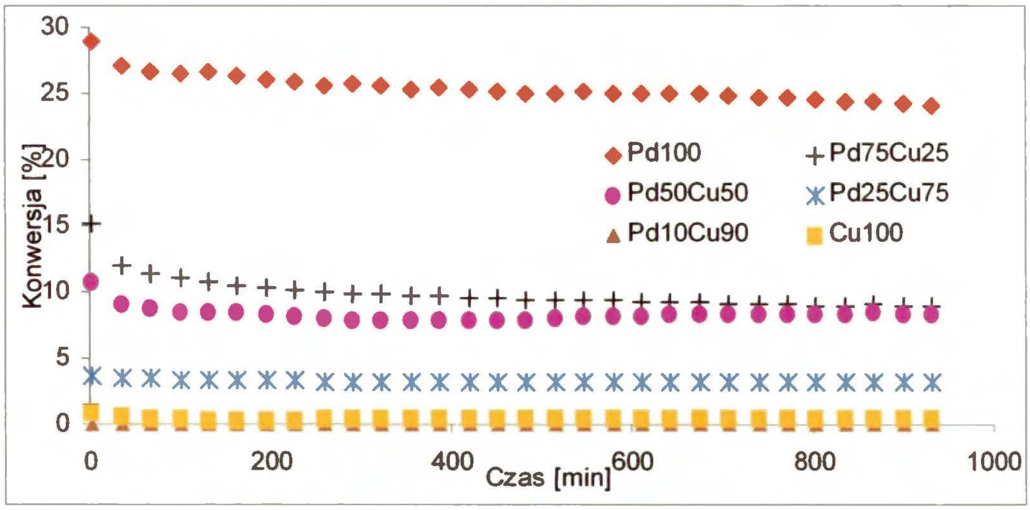
W czasie hydroodchlorowania 1,2–DCE obserwowano pewną dezaktywację jedynie w przypadku katalizatora Pd100 i katalizatorów bogatych w pallad (rys. 46). Ponieważ zjawisko obniżania się aktywności w czasie było analogiczne do wcześniejszych badań dla

katalizatorów palladowych, przyjęto, że jest ono związane z osadzaniem się depozytu węglowego na powierzchni badanych układów.

Tabela.15. Wyniki pomiarów chemisorpcyjnych i hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w 230°C dla katalizatorów Pd–Cu/SiO_2.

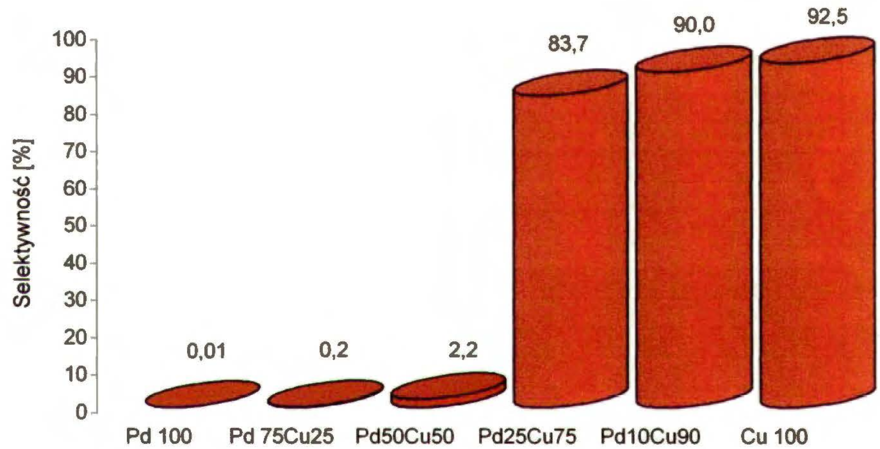
Katalizator	Pomiary chemisorpcyjne			Temp. reakcji	TOF[d] $[s^{-1}]$ (Aktywność)	Selektywność[e] [%]		E_{akt} [kJ/mol]
	D[a]	D[b]	d [c]Pd [nm]	[°C]	[μmol/s*g_{kat}]	C_2H_4	C_2H_6	
Pd100	0.29	0.29	3.9	230	3.39E–02 (1.89)	0.01	92.9	33.2±1.4
				220	2.86E–02 (1.59)	–	91.2	
				210	2.50E–02 (1.39)	–	88.8	
Pd75Cu25	0.19	0.26	4.3	230	1.69E–02 (0.69)	0.16	95.8	53.6±1.2
				220	1.33E–02 (0.54)	0.11	95.3	
				210	1.01E–02 (0.41)	0.08	94.6	
Pd50Cu50	0.097	0.19	5.9	230	1.39E–02 (0.32)	2.2	96.0	58.4±0.3
				220	1.05E–02 (0.24)	1.8	96.4	
				210	7.78E–03 (0.18)	1.4	96.6	
Pd25Cu75	0.049	0.20	5.9	230	9.26E–03 (0.12)	83.7	13.4	64.2±0.9
				220	6.54E–03 (0.08)	85.5	14.2	
				210	4.89E–03 (0.06)	84.1	15.4	
Pd10Cu90	0.021	0.21	5.3	230	1.25E–02 (0.08)	90.0	7.0	69.2±0.5
				220	9.00E–03 (0.06)	90.0	7.2	
				210	6.30E–03 (0.04)	90.0	7.5	
Cu100	–	–	30[f]	230	1.46E–03 (0.02)	92.5	–	68.5±0.7
				220	1.03E–03 (0.01)	92.5	–	
				210	7.29E–04(0.00_8)	92.0	–	

[a]D – dyspersja fazy metalicznej (FE) w przeliczeniu na mol metalu.
[b]D – dyspersja fazy metalicznej (FE) w przeliczeniu na mol palladu.
[c] – wielkość krystalitów palladu obliczona ze wzoru d = 1.12/D.
[d] – aktywność katalizatora jako TOF (turnover frequency) lub w μmolach przereagowanego substratu na sekundę i gram katalizatora
[e] – selektywność do głównych produktów reakcji wyrażona w %
[f] – wielkość krystalitów obliczona metodą Scherrera z poszerzenia linii dyfrakcyjnych (111)



Rys. 46. Zmiany konwersji w trakcie hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w temperaturze 230°C dla katalizatorów Pd–Cu/SiO_2.

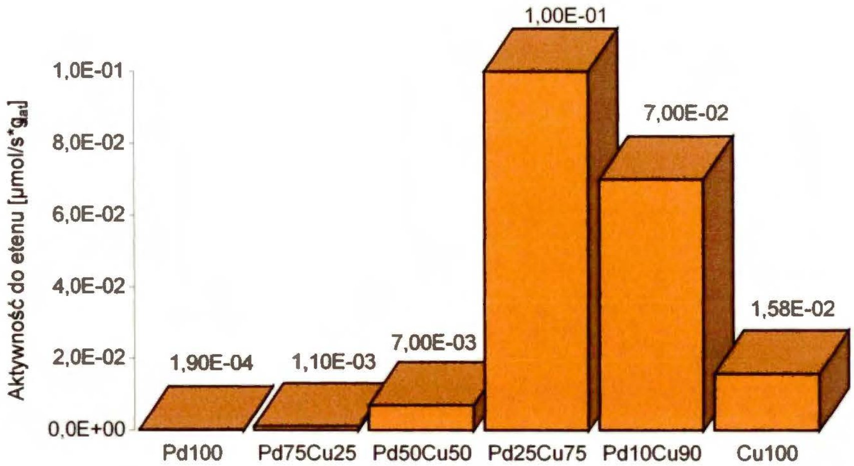
Największą selektywność do etenu wykazywały katalizatory bogate w miedź (rys. 47).



Rys. 47. Zależność selektywności do etenu od składu atomowego fazy metalicznej katalizatora w reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w temperaturze 230°C, Pd–Cu/SiO_2.

W przypadku tej serii katalizatorów, podobnie jak w przypadku serii 1% wag. Pd–Co/SiO_2, własności układów stopowych były bardziej korzystne niż katalizatorów monometalicznych.

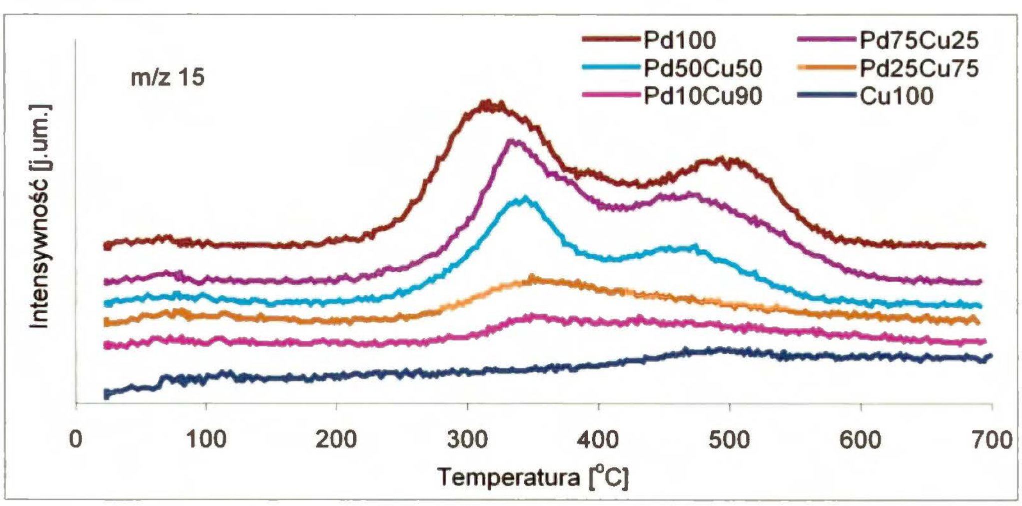
Z przedstawionej poniżej zależności aktywności katalitycznej w kierunku tworzenia etenu, wyrażonej w postaci iloczynu aktywności i selektywności do etenu ($A*S_{C2H4}$) widać, że najwyższą wartość w całej serii osiągnęła ona dla katalizatora stopowego o składzie Pd10Cu90 (rys. 48).



Rys. 48. Zależność aktywności do etenu od składu atomowego fazy metalicznej katalizatora. Temperatura reakcji 230°C, (Pd–Cu/SiO_2).

5.5.1.3. Temperaturowo–programowane uwodornienie 2%wag. Pd–Cu/SiO_2 po reakcji katalitycznej

Po reakcji hydroodchlorowania, wszystkie katalizatory poddano badaniom temperaturowo–programowanego uwodornienia (TPU). Naważka katalizatora za każdym razem wynosiła około 100 mg. Katalizatory ogrzewano w przepływie mieszaniny 10%H_2/Ar od temperatury pokojowej do 700°C. W tym czasie monitorowano dwanaście wartości m/z, jednak najistotniejsze zmiany zaobserwowano dla m/z 15 (CH_4), rys. 49. Najwięcej metanu powstawało podczas TPU katalizatora Pd100 i katalizatorów stopowych bogatych w pallad. Badania te potwierdziły przypuszczenia, że dezaktywacja katalizatora palladowego i katalizatorów bimetalicznych bogatych w pallad jest związana z osadzaniem się węgla na ich powierzchni.



Rys. 49. Wydzielanie się metanu (m/z15) podczas TPU depozytu węglowego dla serii katalizatorów 2% wag. Pd–Cu/SiO_2 po reakcji z 1,2–DCE.

5.5.2. Konwersja 1,2–dichloroetanu na serii katalizatorów 2%wag. Pd–Cu/$C_{Sibunit}$

W oparciu o pozytywne wyniki wcześniejszych prac, wykonanych w Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN, jako nośnika dla katalizatorów Pd–Cu użyto także synetycznego węgla aktywnego o dużej czystości – Sibunitu. Wykonano serię katalizatorów o takim samym składzie atomowym fazy metalicznej jak w układach 2%Pd–Cu/SiO_2. Dla serii sześciu katalizatorów 2%wag. PdCu/$C_{Sibunit}$ preparowanych metodą impregnacji kapilarnej (szczegóły p.4.3.1 i 4.3.3).wykonano badania:

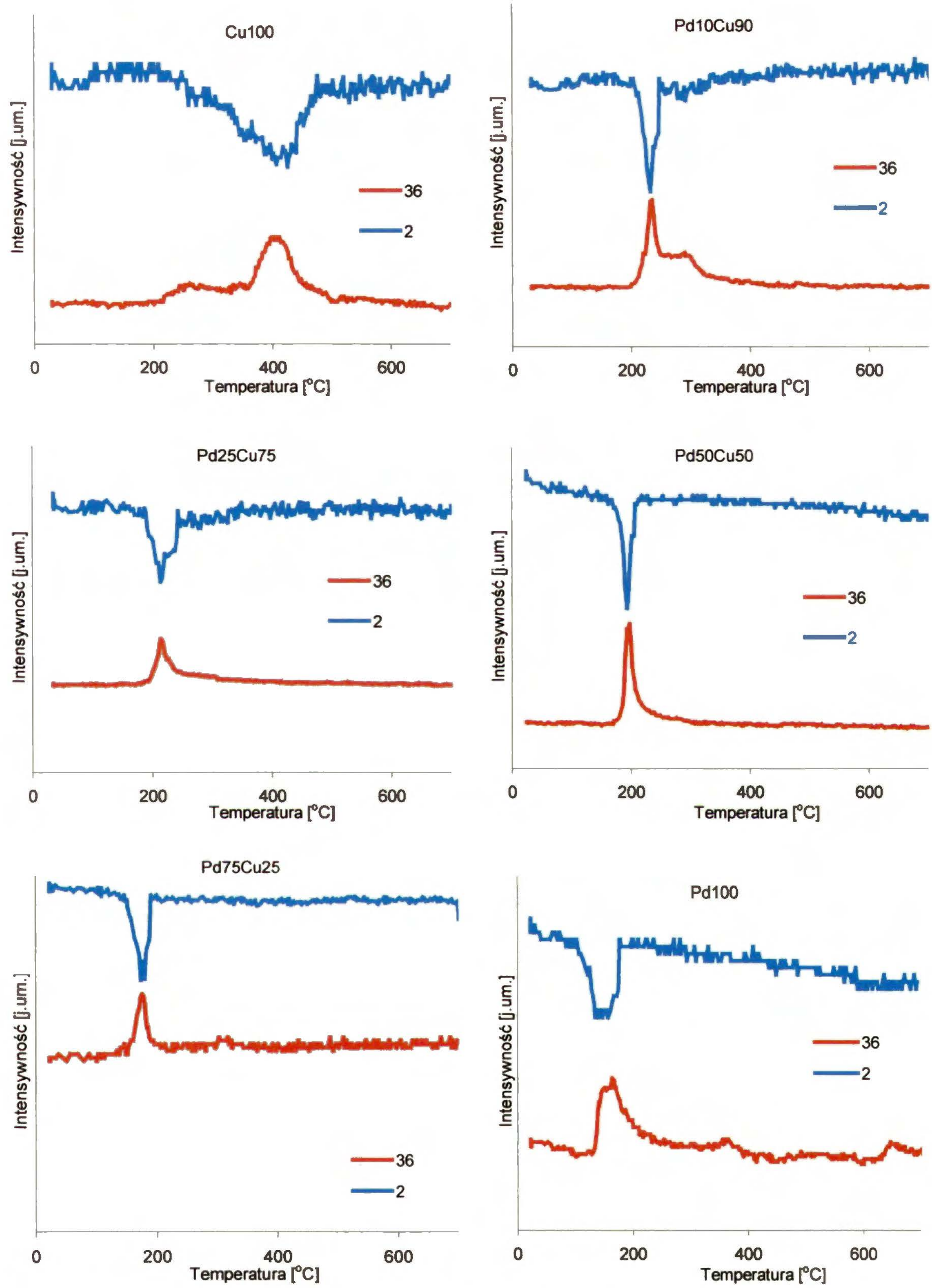
- temperaturowo–programowanej redukcji (TPR)
- chemisorpcji impulsów wodoru
- TPHD
- katalitycznego hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w temperaturze 230°C przy stosunku przepływów wodoru do substratu 1:1 i 5:1,

których wyniki i ich dyskusję zamieszczono w niniejszym rozdziale.

5.5.2.1. Temperaturowo–programowana redukcja (TPR)

Eksperymenty TPR prowadzono z użyciem spektrometru masowego, przy przepływie mieszaniny redukującej 10%H_2/Ar, podobnie jak przed chemisorpcją i reakcją katalityczną. Katalizator traktowano od temperatury pokojowej przy naroście 10°C/min do 600°C. Desorpcja HCl (m/z 36) w niemal lustrzany sposób odzwierciedla konsumpcję wodoru (m/z 2) zużytego na redukcję chlorków palladu i miedzi.

Zaprezentowane na rysunku 50 wyniki temperaturowo–programowanej redukcji katalizatorów 2%Pd–Cu/C, świadczą o pełnej redukcji wszystkich katalizatorów poniżej 400°C. Mimo iż pomiędzy Pd100 i Cu100 występuje znaczna różnica redukowalności (różnica temperatury redukcji około 200°C), dla katalizatorów bimetalicznych nie obserwowano wyraźnego rozdzielenia pików redukcji. Można więc przypuszczać, że metale te oddziałują na siebie w znacznym stopniu.



Rys. 50. Wyniki badań TPR serii katalizatorów 2%wag. Pd–Cu/C, zmiany intensywności m/z 2 (H_2) i m/z 36 (HCl).

5.5.2.2. Chemisorpcja i TPHD

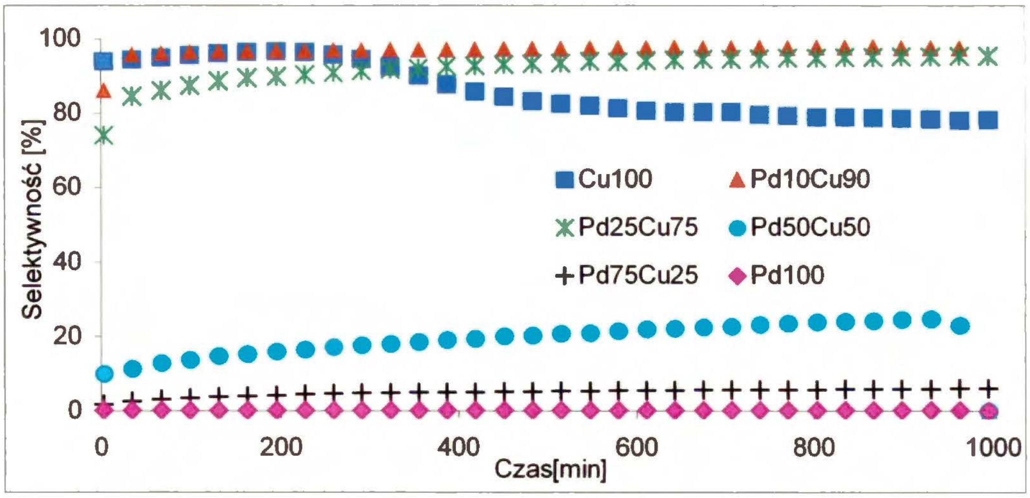
Badania chemisorpcyjne prowadzono w układzie przepływowym, wyznaczając dyspersję palladu z adsorpcji wodoru metodą impulsową w temperaturze 70°C. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 16.

Bezpośrednio po badaniu chemisorpcyjnym preparaty studzono do temperatury pokojowej w przepływie 10%H_2/Ar, a następnie wykonano badania TPHD.

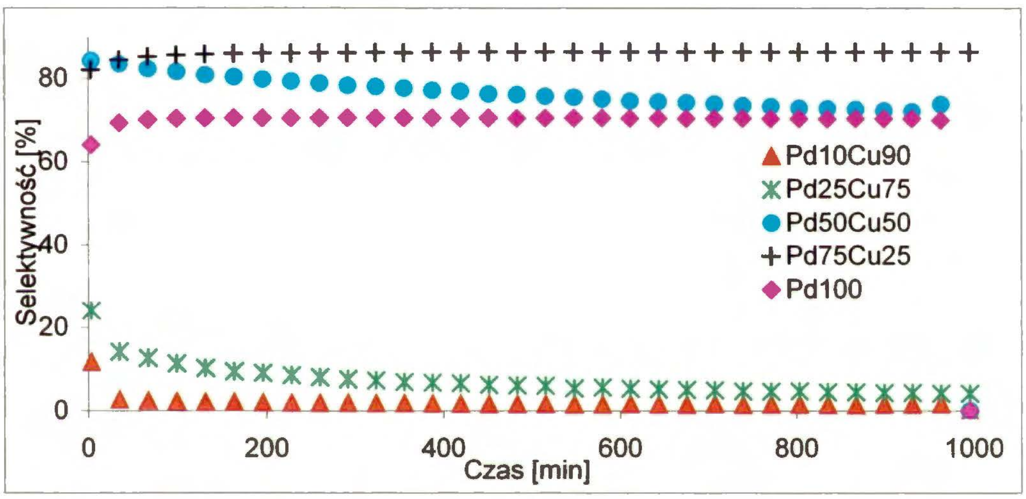
Z danych zawartych w tabeli 16 wynika, że największą dyspersję posiadał katalizator Pd100, a dodawanie coraz większych ilości Cu znacznie ją obniżało. Było to potwierdzeniem badań TPR, świadczących o silnym oddziaływaniu pallad – miedź w badanych obiektach oraz rezultatów TPHD, gdzie rozkład fazy wodorkowej obserwowano jedynie dla monometalicznego katalizatora palladowego (wartość stosunku H/Pd wyniosła 0.26).

5.5.2.3. Hydroodchlorowanie 1,2–dichloroetanu

Reakcje hydroodchlorowania prowadzono w układzie przepływowym, którego schemat przedstawia rysunek 12 (str. 57), a masa katalizatora wynosiła ~200 mg dla katalizatora Cu100 i katalizatorów bogatych w miedź, oraz ~100 mg dla katalizatorów bogatych w pallad. Zmiana selektywności do pożądanego produktu (C_2H_4) przedstawiona została na rysunku 51 i w tabeli 16. Największą i najbardziej stabilną selektywność obserwowano dla katalizatora Pd10Cu90. Katalizator Cu100 przez pierwszych 5 godzin pomiaru wykazywał stabilną selektywność do etenu, która prawdopodobnie w wyniku adsorpcji na jego powierzchni chloru pochodzącego z substratu ulegała znacznemu obniżeniu kosztem wzrostu selektywności do chlorku winylu. Największą selektywnością do etanu charakteryzowały się katalizatory zawierające w swoim składzie przewagę palladu (rys. 52 i tabela 16).



Rys. 51. Zmiany selektywności do C_2H_4 w czasie hydroodchlorowania, 1,2–DCE:H_2 = 1:1, 2%wag. Pd–Cu/C.

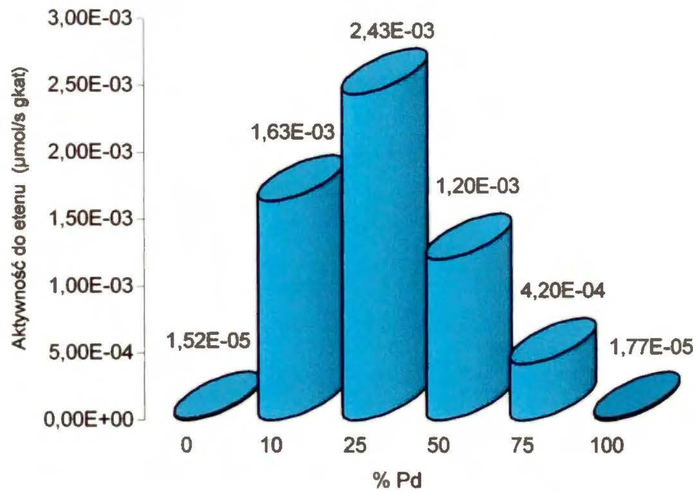


Rys. 52. Zmiany selektywności do C_2H_6 w czasie reakcji, 1,2–DCE:H_2 = 1:1, 2%wag. Pd–Cu/C.

Tabela 16. Wyniki hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu przy stosunku H_2:1,2–DCE=1:1 na katalizatorach 2%wag. Pd–Cu/C.

Katalizator	Wyniki chemisorpcji wodoru		Temp. reakcji [°C]	Selektywność [%] do głównych produktów						TOF[s^{-1}] (Aktywność) [μmol/sg_{kat}]230°C	E_{akt} [kJ/mol]
	H/Pd	H/Pd+Cu		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	CH_3Cl	C_2H_3Cl	C_2H_5Cl		
Cu100	–	–	230	–	77.9	–	–	22.1	–	(1.93E–03)	99.4±2.8
			220	–	79.5	–	–	20.5	–		
			210	–	81.3	–	–	18.7	–		
			230	–	78.5	–	–	21.5	–		
Pd10Cu90	0.034	0.0034	230	–	97.5	1.6	0.5	0.2	0.2	0.1665 (1.67E–01)	65.9±2.6
			220	0.02	97.7	1.5	0.3	0.2	0.2		
			210	0.02	97.5	1.6	0.3	0.3	0.2		
			230	–	97.8	1.4	0.3	0.2	0.2		
Pd25Cu75	0.024	0.0061	230	–	95.2	4.2	–	0.2	0.4	0.1565 (2.55E–01)	68.8±1.4
			220	–	94.5	5.0	–	0.1	0.4		
			210	–	94.4	5.1	–	0.2	0.3		
			230	–	95.4	4.1	–	0.1	0.4		
Pd50Cu50	0.028	0.014	230	–	23.0	73.8	–	–	3.2	0.1424 (4.83E–01)	64.4±4.4
			220	–	20.9	75.8	–	–	3.3		
			210	–	17.8	78.7	–	–	3.5		
			230	–	24.7	72.2	–	–	3.1		
Pd75Cu25	0.041	0.031	230	–	5.9	86.4	–	–	7.7	0.1108 (7.16E–01)	62.6±1
			220	–	4.4	87.3	–	–	8.3		
			210	–	3.3	87.	–	–	8.9		
			230	–	5.6	86.5	–	–	7.9		
Pd100	0.078	0.078	230	0.2	0.2	69.9	–	–	29.7	0.0791 (1.06)	65.2±1.3
			220	0.1	0.1	67.4	–	–	32.4		
			210	0.1	0.1	64.9	–	–	34.9		
			230	0.1	0.2	69.5	–	–	30.2		

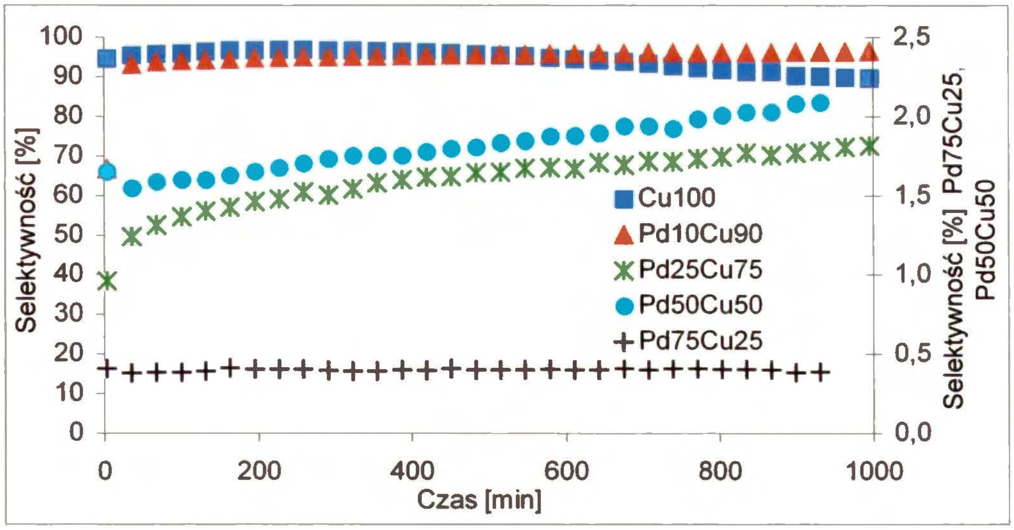
Aktywność do etenu wyrażona w μmol/min*g_{kat} wykazała obecność efektu synergetycznego dla katalizatora o składzie atomowym Pd25Cu75 (rys. 53).



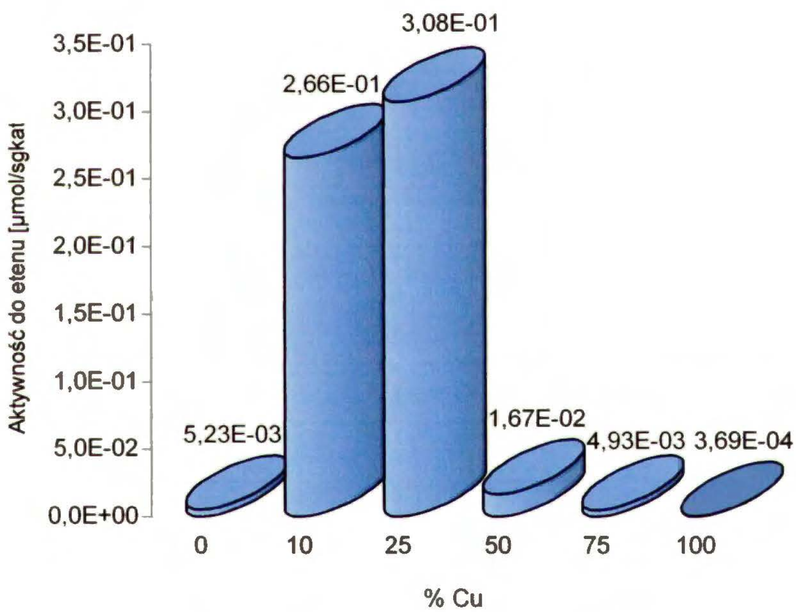
Rys. 53. Zależność aktywności do etenu od składu atomowego fazy metalicznej katalizatora Pd–Cu/C, H_2:1,2–DCE=1:1, temp. 230°C.

Katalityczne badania dla serii katalizatorów 2%Pd–Cu/$C_{Sibunit}$ prowadzono także przy stosunku H_2:1,2–DCE = 5:1, a temperatura reakcji wynosiła 230°C. Naważka wahała się w granicach od ~0.1 g (dla katalizatorów Pd100 i Pd75Cu25) do ~0.2 g (dla pozostałych czterech obiektów). Przed eksperymentem katalizator traktowano w przepływie argonu w 120°C przez 0.5 h, a następnie redukowano w przepływie 10%H_2/Ar w 400°C przez 3 h.

Zwiększenie przepływu wodoru podczas reakcji wpłynęło w znaczny sposób na wzrost aktywności katalitycznej układów z jednoczesnym obniżeniem się selektywności do etenu dla katalizatorów bogatych w pallad. Wyniki dla reakcji prowadzonej w tych warunkach znajdują się w tabeli 17. Na rysunku 54 przedstawiono wpływ zmian warunków reakcji na selektywność do pożądanego produktu (C_2H_4). Dla katalizatorów bimetalicznych obserwowano stały wzrost selektywności do etenu, który również mógł mieć związek ze zjawiskiem segregacji miedzi do powierzchni.



Rys. 54. Zmiany selektywności do C_2H_4 w czasie hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu dla serii katalizatorów Pd–Cu/C, H_2:1,2–DCE = 5:1, temp. 230°C.

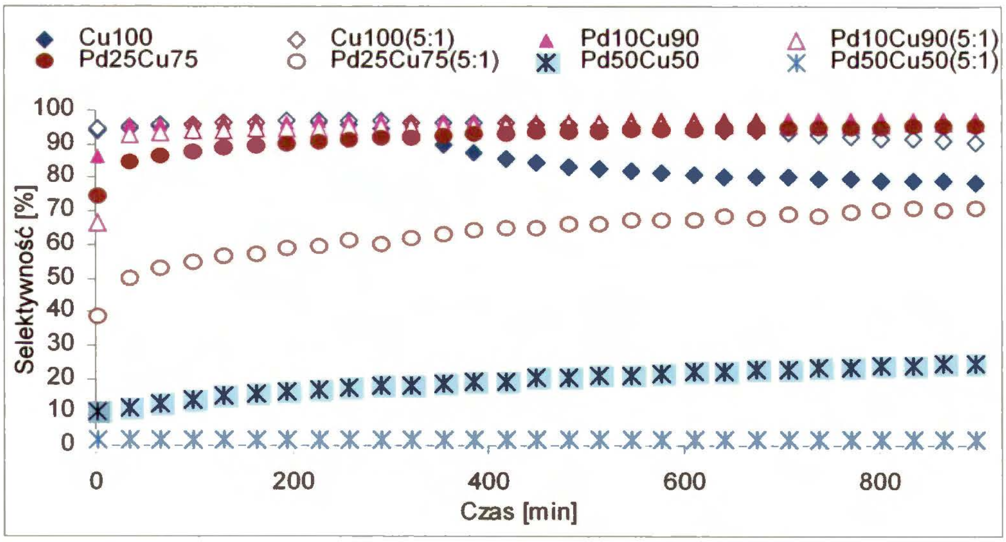


Rys. 55. Zależność aktywności do etenu od składu atomowego fazy metalicznej katalizatora Pd–Cu/C, H_2:1,2–DCE=5:1, temp. 230°C.

Tabela 17. Wyniki reakcji z 1,2–DCE przy stosunku H_2:1,2–DCE=5:1, katalizatory 2% wag. Pd–Cu/$C_{Sibunit}$.

Katalizator	Temp. [°C]	Selektywność do głównych produktów [%]					E_{akt} [kJ/mol]	Aktywność [μmol/s*g_{kat}]
		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_3Cl	C_2H_5Cl		
Pd100	230	0.2	0.02	52.9	–	46,9	61.9±1.6	1.49
	220	0.2	0.02	50.9	–	48.9		1.10
	210	0,135	–	48.8	–	51.0		0.79
Pd75Cu25	230	–	0.4	80.1	–	19.5	64.8±2.0	1.26
	220	–	0.3	79.4	–	20.3		0.91
	210	–	0.3	78.5	–	21.2		0.65
Pd50Cu50	230	–	2.1	90.9	–	7.0	60.1±1.6	0.79
	220	–	1.6	91.0	–	7.4		0.59
	210	–	1.5	91.0	–	7.6		0.45
Pd25Cu75	230	–	72.4	26.8	–	0.7	64.7±0.9	0.43
	220	–	69.5	29.8	–	0.7		0.32
	210	–	68.4	30.9	–	0.7		0.23
Pd10Cu90	230	–	96.4	3.1	0.2	0.3	66.7±1.8	0.27
	220	–	96.2	3.5	–	0.3		0.20
	210	–	96.1	3.6	–	0.3		0.14
Cu100	230	–	89.2	–	10.8	–	101.8±3	0.006
	220	–	100.0	–	–	–		0.003
	210	–	100.0	–	–	–		0.002

Z porównawczego zestawienia zmian selektywności do C_2H_4 dla reakcji prowadzonej w warunkach H_2:1,2–DCE = 1:1 i 5:1 (rys. 56) widać, że zwiększenie przepływu wodoru ma korzystny wpływ na zachowanie katalizatora Cu100 (podwyższenie selektywności do etenu z około 78% na 89%), co prawdopodobnie miało związek z efektem „czyszczenia powierzchni" z blokujących centra aktywne depozytów zawierających chlor. Dla katalizatora Pd10Cu90 zmiana stosunku wodoru do substratu podczas reakcji nie miała większego znaczenia, a selektywność do C_2H_4 pozostawała praktycznie bez zmian. Natomiast zwiększenie ciśnienia wodoru miało największe znaczenie dla układów Pd25Cu75 i Pd50Cu50, gdzie selektywność uległa obniżeniu do około 20%.

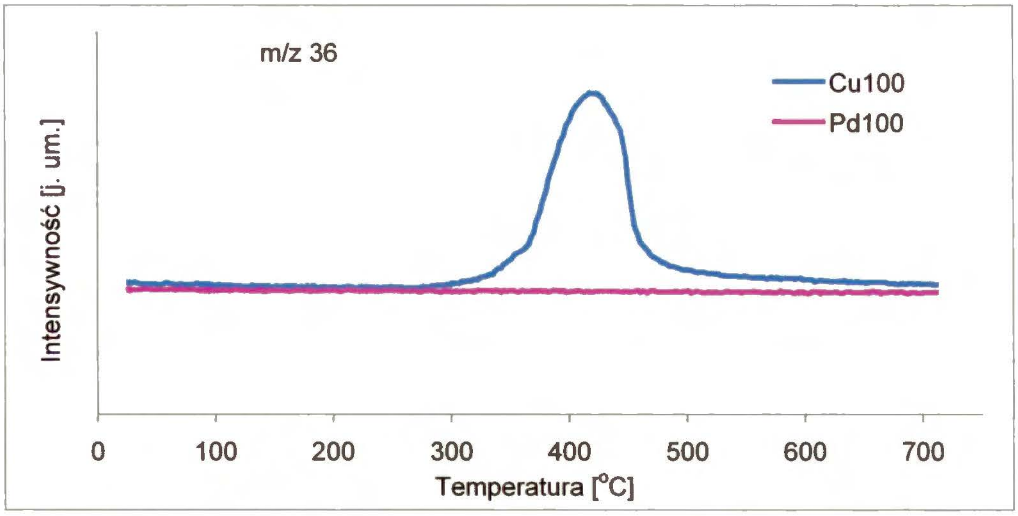


Rys. 56. Zestawienie zmian selektywności do C_2H_4 w czasie dla badań prowadzonych przy stosunkach H_2:1,2–DCE = 1:1 i 5:1 dla wybranych katalizatorów 2% wag. Pd–Cu/$C_{Sibunit}$.

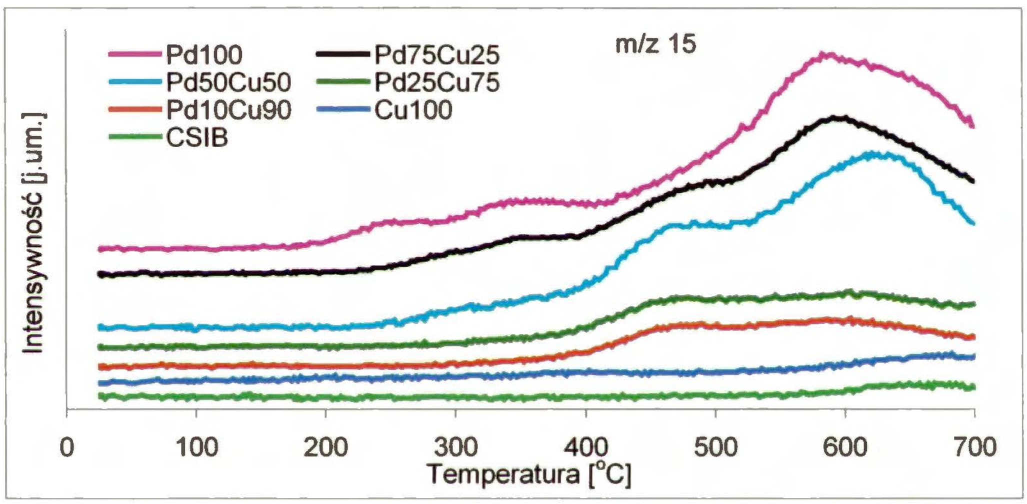
Obniżenie się selektywności do etenu było ściśle związane ze zwiększeniem się selektywności do C_2H_6 (tabela 16 i 17).

5.5.2.4. TPU katalizatorów 2%wag. Pd–Cu/C po reakcji H_2:1,2–DCE=1:1

Próbki wszystkich katalizatorów po reakcji prowadzonej przy stosunku H_2:1,2–DCE = 1:1, poddano procesowi temperaturowo–programowanego uwodornienia. Z badań tych wynika, że podczas reakcji na powierzchni katalizatora miedziowego adsorbują się duże ilości chloru (rysunek 57), które są przyczyną dezaktywacji katalizatora. Pozostałe katalizatory ulegały nawęgleniu. Najwięcej depozytu węglowego osadziło się na katalizatorze Pd100, a w miarę wzrostu zawartości miedzi w próbkach bimetalicznych, ilość ta stopniowo malała (rys. 58). Nagły wzrost sygnału m/z 15 powyżej temperatury 500°C związany był prawdopodobnie z gazyfikacją nośnika węglowego.



Rys. 57. Wydzielanie się HCl (m/z 36) w czasie temperaturowo–programowanego uwodornienia katalizatorów Pd100 i Cu100 (Pd–Cu/$C_{Sibunit}$) po reakcji.



Rys. 58. Zmiany intensywności m/z 15 (CH_4) z temperaturą dla serii katalizatorów 2%Pd–Cu/C w czasie badań temperaturowo–programowanego uwodornienia użytych katalizatorów.

Podsumowując dotychczasowe rozważania należy podkreślić, że badane serie układów 2%Pd–Cu/nośnik wykazywały analogiczne zachowanie podczas hydroodchlorowania 1,2–DCE. Dla katalizatorów bimetalicznych obserwowano stały wzrost selektywności do C_2H_4 w trakcie pomiaru, co sugerowałoby, że pod wpływem środowiska reakcyjnego następują zmiany na powierzchni katalizatora, niezależnie od użytego nośnika. Badając katalizatory Pd–Cu/SiO_2 w reakcji hydroodchlorowania 1,2–DCE, Lambert i inni [163] uważają, że powierzchnia ich katalizatorów po redukcji jest wzbogacona w miedź. Założenie to jest zgodne z przesłankami teoretycznymi. Z danych termodynamicznych wynika bowiem, że segregacja do powierzchni jednego z metali jest ściśle związana z energią

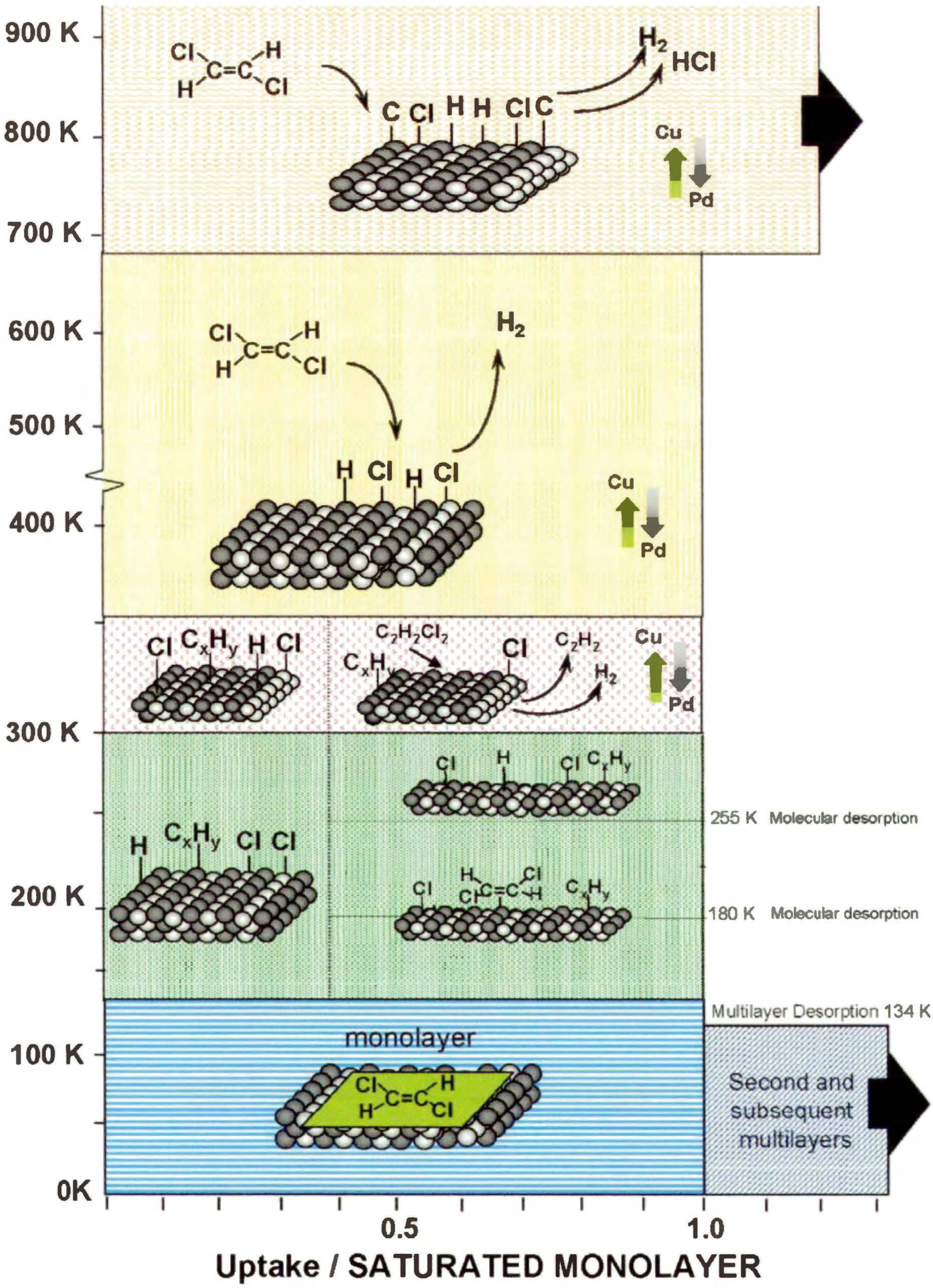
powierzchniową składników stopu. Na powierzchni powinna być przewaga metalu posiadającego mniejszą energię powierzchniową [164,165], a ponieważ dla miedzi wynosi ona 1.84 J /m^2 w 0 K i jest niższa niż dla palladu (2.09 J/m^2 w 0 K) istnieją teoretyczne podstawy aby sądzić, że następuje segregacja miedzi do powierzchni. Dodatkowo stwierdzono także, że zjawisko to nasila się w miarę wzrostu zawartości miedzi w stopie [166,167].

Według Bloxhama i innych [168] segregacja miedzi do powierzchni może również nastąpić pod wpływem powstającego podczas reakcji chloru. Autorzy tej pracy opierają swoje wnioski na różnicach w wartości entalpii tworzenia wiązań Cu–Cl (ΔH_f = –328 kJ/mol) i Pd–Cl (ΔH_f = –271.7 kJ/mol). Z obliczeń wykonanych dla stopów Pd–Cu metodą DFT wynika, że mechanizm tego procesu jest związany z geometrią adsorpcji kompleksu aktywnego, którego rozpad prowadzi do utworzenia silnych wiązań Pd–C i Cu–Cl [169–171]. Ci sami autorzy sądzą także, że adsorpcja cząsteczki chlorowcopochodnej zachodzi wyłącznie na centrach aktywnych palladu. Proponowany przez Bloxhama i innych przykład indukowanej obecnością chloru segregacji miedzi do powierzchni podczas reakcji 1,2–dichloroetenu przedstawiono poniżej na rysunku 59.

Trzy górne sekcje na zaprezentowanym rysunku dotyczą temperatur ≥300K, kiedy mamy już silną chemisorpcję chloru. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że w przypadku reakcji 1,2–DCE zjawisko to ma podobny przebieg. W związku z tym nie można wykluczyć możliwości, że podczas reakcji 1,2–dichloroetanu również występuje segregacja miedzi indukowana obecnością chloru na powierzchni stopów Pd–Cu.

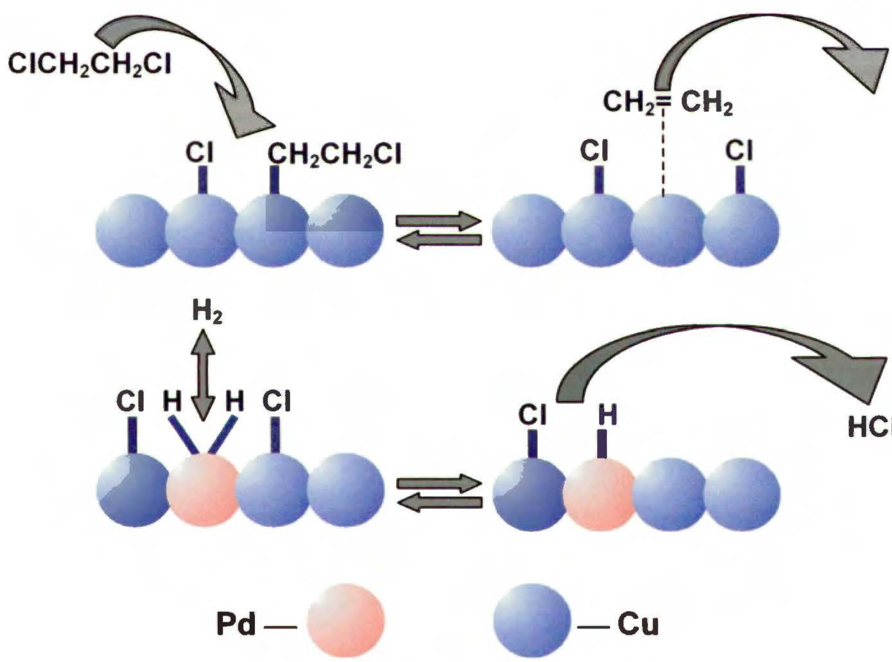
Nie ulega wątpliwości, że na selektywność do etenu w reakcji hydroodchlorowania 1,2–DCE olbrzymi wpływ ma stosunek atomowy Pd/Cu (wysoka wydajność do tego produktu jest obserwowana dopiero dla katalizatorów o znacznej przewadze miedzi w fazie metalicznej).

W celu wyjaśnienia wysokiej selektywności do alkanów, podczas reakcji na katalizatorach bimetalicznych, niektórzy autorzy wysuwają koncepcję, że tworzenie się węglowodorów nasyconych (w przypadku 1,2–DCE – głównie etanu) wymaga tego, aby powierzchnia składała się z szeregu sąsiadujących ze sobą atomów aktywnego metalu, co nie wydaje się być konieczne dla utworzenia C_2H_4 [172–174]. Rozcieńczenie aktywnych atomów Pd i utworzenie stopu Pd–Cu z przewagą miedzi w fazie metalicznej powoduje, że uprzywilejowanym produktem staje się eten.



Rys. 59. Przykład segregacji powierzchniowej miedzi w układzie Pd–Cu pod wpływem Cl podczas reakcji 1,2–dichloroetenu [168].

Wobec tego, dla reakcji 1,2–dichloroetanu najbardziej prawdopodobnym jest mechanizm zaproponowany przez Heinrichsa i innych [27–29] dla układów Pd–Ag i Pd–Cu, według którego eten powstaje poprzez dysocjacyjną adsorpcję 1,2–dichloroetanu na powierzchni miedzi. Niska aktywność katalizatora Cu100 podczas eksperymentu tłumaczona jest faktem powstawania silnych wiązań miedź – chlor, co znalazło potwierdzenie w badaniach TPU (zmiany dla wartości m/z 36). Dlatego skutecznym rozwiązaniem okazało się użycie stopu dwóch metali o tak odmiennych własnościach. Pallad łatwo dysocjuje wodór, dzięki czemu może posłużyć za medium dostarczające atomów wodoru niezbędnych do oczyszczania powierzchni miedzi z depozytów zawierających w składzie chlor. Dzięki temu bogate w Cu katalizatory 2%Pd–Cu/nośnik wykazują wysoką selektywność do etenu oraz stabilną konwersję w czasie reakcji. Schematycznie można to zobrazować w następujący sposób:



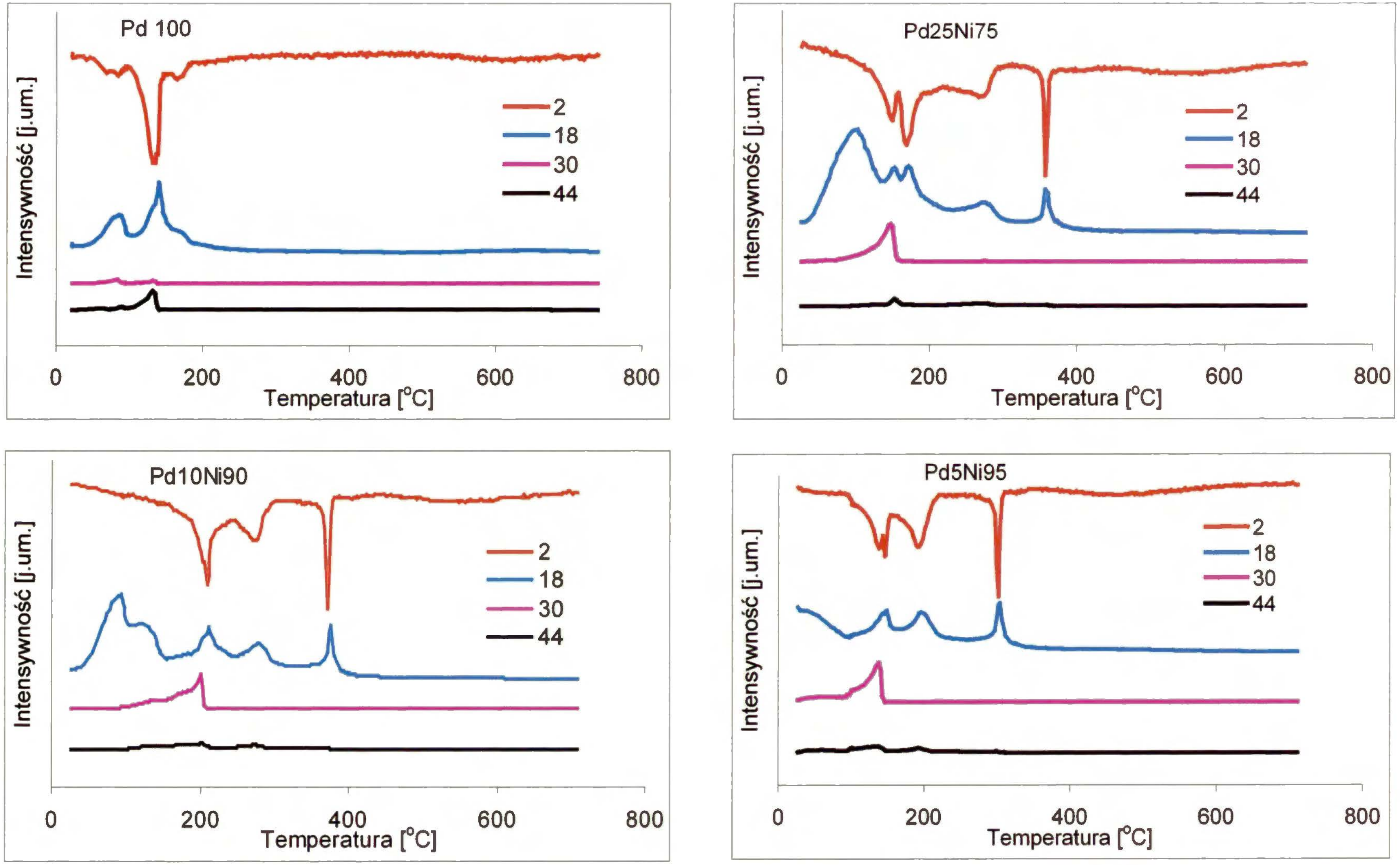
Rys. 60. Proponowany mechanizm usuwania chloru z 1,2–DCE na bogatych w miedź katalizatorach Pd–Cu.

5.6. Katalityczna konwersja 1,2–dichloroetanu na katalizatorach 2%wag. Pd–Ni/$C_{Sibunit}$

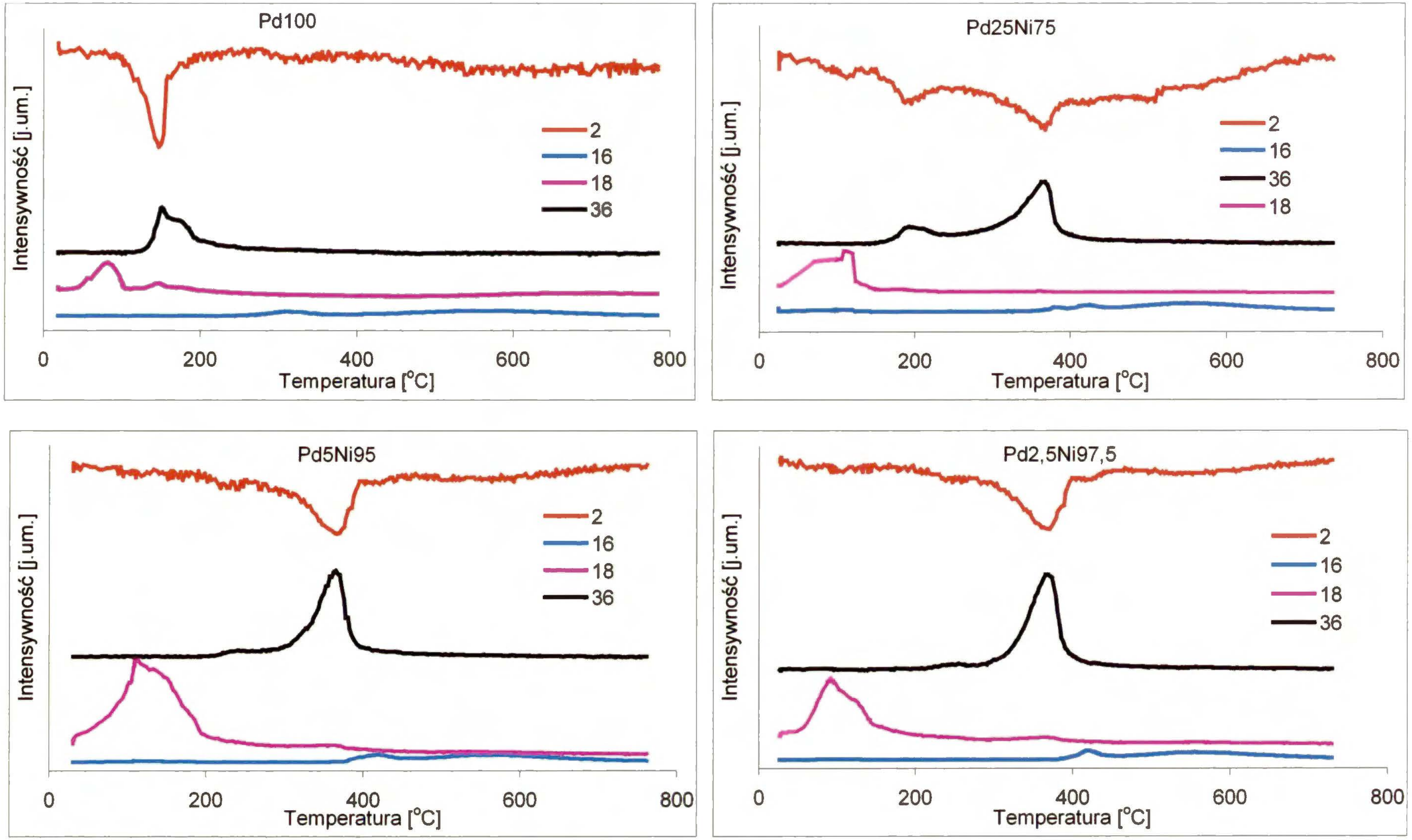
W poprzednich rozdziałach rozprawy opisano i przedyskutowano wyniki badania reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu wobec katalizatorów na bazie palladu modyfikowanych krzemem, złotem, platyną, kobaltem i miedzią. W poniższym rozdziale zaprezentowano rezultaty uzyskane dla dwóch serii katalizatorów Pd–Ni, jednej preparowanej z prekursorów azotanowych (oznaczanej w dalszej części pracy Pd–Ni(N)) i drugiej preparowanej z prekursorów chlorkowych (oznaczanej w dalszej części pracy Pd–Ni(C)). Ponieważ dla obu serii katalizatorów uzyskano zbliżone wyniki, zdecydowano się na wspólną dyskusję.

5.6.1. Temperaturowo–programowana redukcja

Badania temperaturowo–programowanej redukcji katalizatorów 2%wag. Pd–Ni/C pokazały, że pełna redukcja wszystkich próbek ma miejsce w temperaturze ≤400°C (rys. 61 – seria azotanowa i rys. 62 – seria chlorkowa). Tym samym warunki traktowania katalizatorów przed eksperymentem katalitycznym (3 – godzinna redukcja w temp. 400°C) wydają się wystarczające do całkowitej redukcji prekursorów niklu i palladu do fazy metalicznej. Z przebiegu profili TPR wynika również, że w stanie prekursorowym Pd i Ni oddziałują ze sobą w niewielkim stopniu. Metoda koimpregnacji nie jest więc dobrą metodą preparatyki tych układów. Z danych literaturowych wynika jednak, że nawet bardziej wyszukane metody preparatyki układów Pd–Ni z zastosowaniem prekursorów związków metaloorganicznych również nie dają gwarancji otrzymania układów w pełni zhomogenizowanych [175].



Rys. 61. Przebieg TPR dla serii Pd–Ni(N), gdzie m/z: 2–wodór, 18–woda, 30 i 44–tlenki azotu (III) i azotu (V).



Rys. 62. Przebieg TPR dla serii Pd–Ni(C)/C, gdzie m/z 2–wodór, 36–chlorowodór, 18–woda, 16–metan.

5.6.2. Chemisorpcja, TPHD i XRD katalizatorów po redukcji

Ilość zaadsorbowanego wodoru określono na podstawie pomiarów desorpcyjnych. Przed pomiarem katalizatory poddano ekspozycji na działanie wodoru w temperaturze 150°C. Szczegóły związane z tym pomiarem opisane są w podrozdziale 4.4. Bezpośrednio po pomiarze chemisorpcyjnym, katalizatory studzono do temperatury pokojowej w przepływie 10%H_2/Ar, a następnie przeprowadzono badania TPHD. Wyniki tych badań oraz pomiarów XRD katalizatorów po redukcji, zawarte są w tabelach 18 i 19.

Tabela 18. Wyniki badań chemisorpcji, TPHD i XRD dla serii katalizatorów Pd–Ni(N)/C.

Katalizatory	Dyspersja metalu (H/M)[a]	H/Pd wyznaczone z TPHD[b]	Wyniki badań XRD katalizatorów po redukcji (skład fazowy[c] + wielkość krystalitów[d])
Ni100	0.073	0	3 nm
Pd5Ni95	0.083	0	97 at% Ni (4 nm)+53 at% Ni (3.5 nm)
Pd10Ni90	0.079	0	67 at% Ni (3 nm)+Ni (3.7 nm)
Pd25Ni75	0.074	0.06	62 at% Ni (2.5 nm)+mała ilość Pd (12 nm)
Pd100	0.147	0.23	4 nm

[a]M = Pd+Ni.
[b]Wyniki badania temperaturowo–programowanego rozkładu fazy wodorkowej.
[c]Faza dominująca w stopie zaznaczona przez podkreślenie.
[d]Średnia wielkość cząstek metalu oszacowana z refleksu (111).

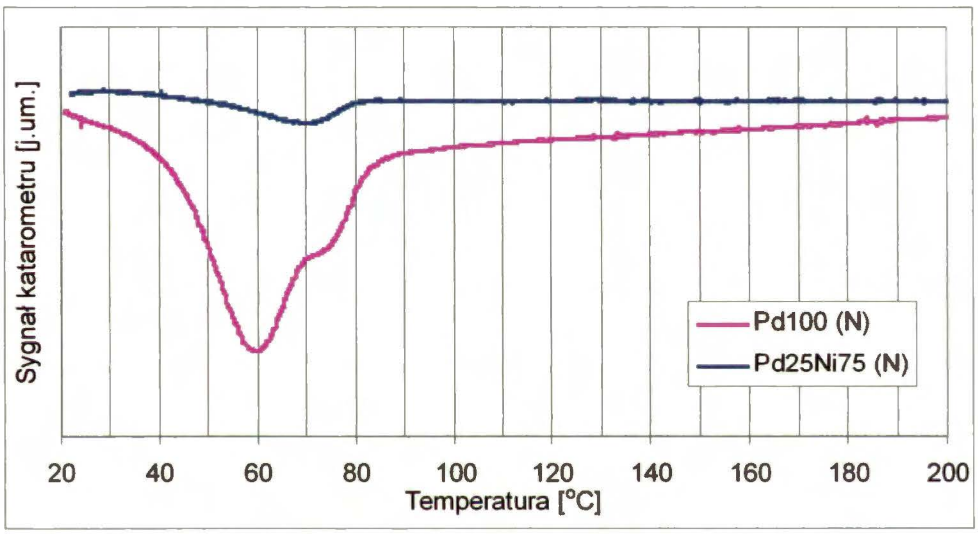
Tabela 19. Wyniki badań chemisorpcji, TPHD i XRD dla serii katalizatorówPd–Ni(C)/C.

Katalizatory	Dyspersja metalu (H/M)[a]	H/Pd wyznaczone z TPHD[b]	Wyniki badań XRD katalizatorów po redukcji (skład fazowy[c] + wielkość krystalitów[d])
Ni100	0.033	0	20 nm
Pd2.5Ni97.5	0.053	0	Ni (5.5 nm) + 62 at% Ni (4 nm)
Pd5Ni95	0.075	0	91 at% Ni (3.1 nm)
Pd25Ni75	0.082	0.09	~60 at% Ni + ~100 at% Ni + Pd (25 nm)
Pd100	0.177	0.23	4 nm + mała ilość >20 nm

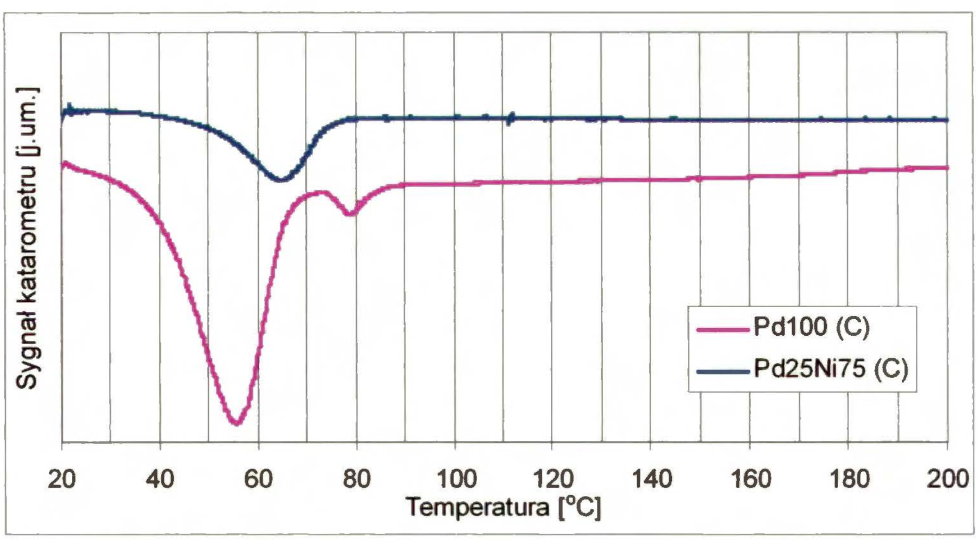
[a]M = Pd+Ni.
[b]Wyniki badania temperaturowo–programowanego rozkładu fazy wodorkowej.
[c]Faza dominująca w stopie zaznaczona przez podkreślenie.
[d]Średnia wielkość cząstek metalu oszacowana z refleksu (111).

Chociaż w warunkach cząstkowego ciśnienia wodoru stosowanego podczas eksperymentów TPHD (75 Torr) faza β–wodorkowa może powstawać tylko dla stopów

Pd–Ni o zawartości Ni ≤10% atomowych [176,177], metoda TPHD dostarczyła cennych informacji. Okazało się, że jedynie dla katalizatorów stopowych o najniższych zawartościach palladu nie obserwowano rozkładu fazy wodorkowej podczas TPHD, na co mogły mieć wpływ dwa czynniki: zbyt mała ilość Pd w próbce i prawdopodobnie jego bardzo wysoka dyspersja. Dla katalizatorów o składzie atomowym Pd25Ni75 badania TPHD wykazały, że część palladu nie wymieszała się z niklem (rys. 63 i 64). Z kolei przebieg krzywej obrazującej rozkład fazy wodorkowej dla katalizatora Pd100(N) ujawnił niewielką asymetrię piku po stronie wyższych temperatur. W przypadku katalizatora Pd100 preparowanego z chlorku widoczne są już wyraźne dwa minima: jedno bardzo intensywne około 56°C i drugie zdecydowanie mniejsze około 78°C.



Rys. 63. Widma TPHD dla katalizatorów Pd100(N) i Pd25Ni75(N).



Rys. 64. Widma TPHD dla katalizatorów P100(C) i Pd25Ni75(C).

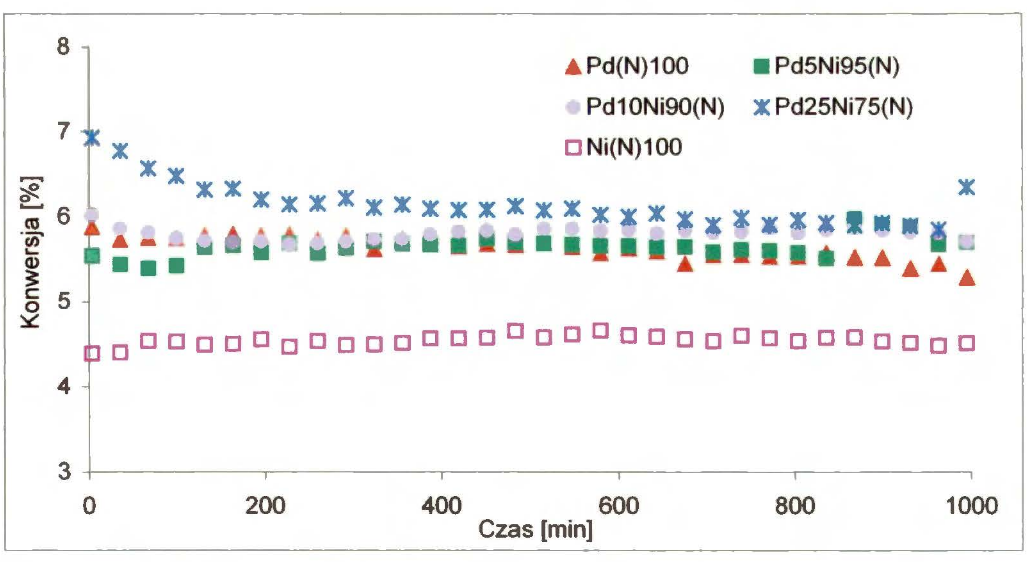
W świetle wcześniejszych badań widm TPHD nośnikowych katalizatorów palladowych [24,153] obecność dwóch pików świadczy o istnieniu dwóch faz palladowych: bardziej zdyspergowanej z minimum w niższej temperaturze i fazy mniej zdyspergowanej, charakterystycznej dla większych cząstek palladu, z minimum w wyższej temperaturze. Obserwowaną bimodalność cząstek palladu można wiązać z użytą metodą preparatyki, ponieważ analogiczne rezultaty uzyskano wcześniej dla układów3% i 1.5%Pd/$C_{Sibunit}$ preparowanych również metodą impregnacji kapilarnej [24]. Porównując wartości stosunku H/Pd uzyskane dla par katalizatorów Pd25Ni75 i Pd100 preparowanych z tych samych prekursorów można wnioskować, że w przypadku katalizatorów bimetalicznych około 25% palladu nie jest wymieszane z niklem. Rezultaty te znalazły potwierdzenie w badaniach XRD katalizatorów po redukcji, które wskazują na obecność osobnej fazy palladowej, co jest szczególnie wyraźne dla katalizatora Pd25Ni75 preparowanego z chlorku.

Z obliczeń wykonanych na postawie desorpcji H_2 wynika, że w przypadku obu serii największą dyspersję miał katalizator Pd100 (tabela 18 i 19).

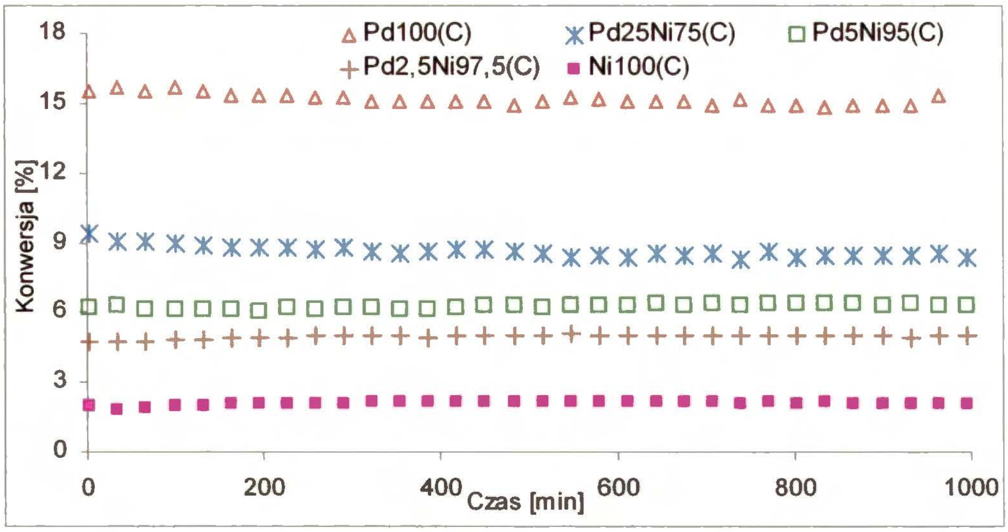
5.6.3. Hydroodchlorowanie 1,2–dichloroetanu

Katalizatory 2% Pd–Ni/C testowano w reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w obszarze 210–230°C, przy stosunku 1,2–DCE do H_2 wynoszącym 1:1.

Dla dwóch badanych serii katalizatorów Pd–Ni konwersja była bardzo stabilna, co zaprezentowano na rys. 65 Pd–Ni (N) i 66 Pd–Ni (C).



Rys. 65. Zmiana konwersji w czasie hydroodchlorowania 1,2–DCE w 230°C, Pd–Ni(N).



Rys. 66. Zmiany konwersji w czasie dla reakcji 1,2–dichloroetanu w temperaturze 230°C i stosunku 1,2–DCE:H_2 = 1:1, Pd–Ni(C).

Wartość aktywności katalizatorów wyrażona jako TOF [s^{-1}] była raczej zbliżona dla wszystkich badanych układów (tabela 20 i 21), a stosunek wartości TOF najaktywniejszego do najmniej aktywnego katalizatora w 230°C był tylko nieco większy od 2. Tak niewielkie różnice TOF w połączeniu z faktem, że zastosowanie nośnika węglowego mogło mieć wpływ na niepewność w oznaczeniu (niedoszacowaniu) dyspersji fazy metalicznej metodą chemisorpcji wodoru [178] spowodowały, że nie zdecydowano się na korelowanie TOF z zawartością palladu w próbce.

Tabela 20. Wyniki hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu dla serii 2% wag. Pd–Ni(N)/C.

Katalizator Temperatura reakcji [°C]	TOF [s^{-1}]^a (Szybkość reakcji) [µmol/s*g_M]	Selektywność [%]					Energia aktywacji [kJ/mol]
		C_2H_4	C_2H_6	C_2H_3Cl	C_2H_5Cl	inne produkty^b	
Pd100							64.1±1.3
210	8.10E–03 (11.2)	0.7	72.5	–	26.6	0.2	
220	1.12E–02 (15.5)	1.0	73.8	–	24.9	0.3	
230	1.48E–02 (20.5)	1.6	75.6	–	22.5	0.3	
Pd25Ni75							59.6±4.8
210	1.19E–02 (12.5)	9.8	80.1	0.1	9.9	0.1	
220	1.78E–02 (18.7)	13.3	77.5	0.1	8.9	0.2	
230	2.34E–02 (24.5)	19.5	72.5	0.1	7.8	0.1	
Pd10Ni90							60.6±1.5
210	9.26E–03 (11.8)	37.9	58.7	–	3.2	0.2	
220	1.34E–02 (16.4)	45.7	51.3	–	2.9	0.1	
230	1.80E–02 (22.1)	55.0	42.2	0.1	2.5	0.2	
Pd5Ni90							62.2±1.6
210	8.65E–03 (11.7)	67.4	30.9	0.2	1.3	0.2	
220	1.20E–02 (16.3)	73.1	25.4	0.2	1.2	0.1	
230	1.60E–02 (21.9)	79.3	19.1	0.3	1.0	0.3	
Ni100							63.9±1.3
210	7.6E–03 (9.46)	96.8	2.0	0.4	0.6	0.2	
220	1.0E–02 (13.4)	96.9	1.9	0.5	0.5	0.2	
230	1.4E–02 (17.8)	97.0	1.6	0.6	0.6	0.2	

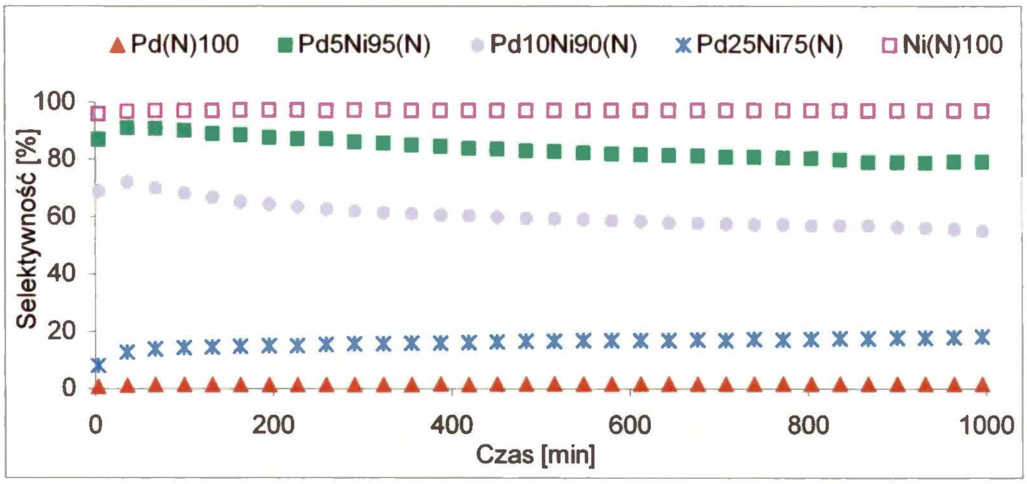
[a]TOF obliczony w oparciu o dane z tabeli 18 (dyspersja wyznaczona z desorpcji H_2).
[b]Głównie węglowodory C_1, C_3 .

Tabela 21. Wyniki badań hydroodchlorowania 1,2–DCE dla serii Pd–Ni(C)/C.

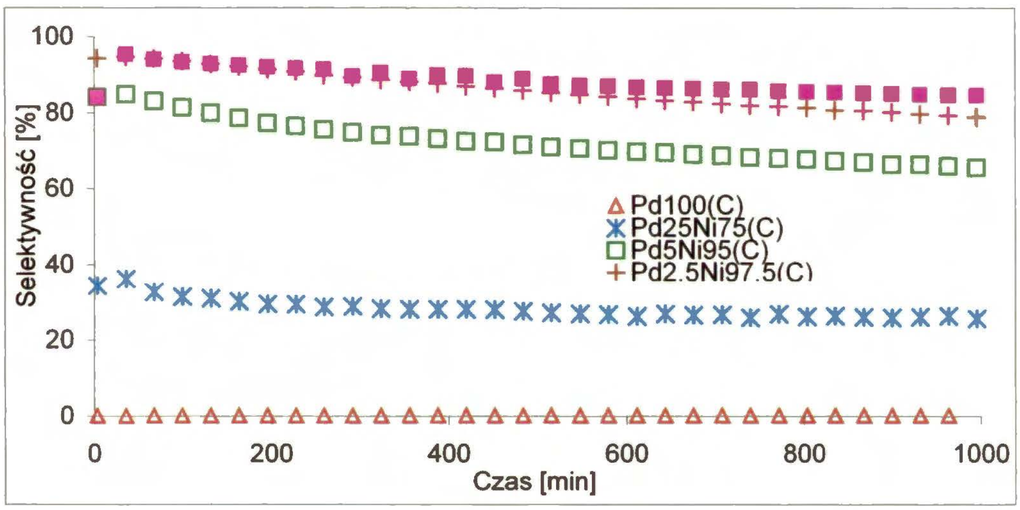
Katalizator Temperatura reakcji [°C]	TOF [s^{-1}][a] (Szybkość reakcji) [µmol/s*g_M]	Selektywność [%]					Energia aktywacji [kJ/mol]
		C_2H_4	C_2H_6	C_2H_3Cl	C_2H_5Cl	inne produkty[b]	
Pd100							65.2±0.4
210	1.68E–02 (28.1)	0.1	64.9	–	34.9	0.1	
220	2.36E–02 (39.3)	0.1	67.4	–	32.4	0.1	
230	3.30E–02 (55.0)	0.2	69.9	–	29.7	0.2	
Pd25Ni75							60.5±0.2
210	1.53E–02 (17.7)	14.8	77.8	–	7.4	–	
220	2.12E–02 (24.4)	19.7	73.7	–	6.5	0.1	
230	2.84E–02 (32.9)	25.6	68.5	–	5.7	0.2	
Pd5Ni95							58.6±1.0
210	1.12E–02 (13.7)	49.7	48.1	0.1_2	2.0	<0.1	
220	1.51E–02 (18.6)	56.9	41.2	0.1	1.8	–	
230	1.99E–02 (24.5)	65.6	32.7	0.1_3	1.5	<0.1	
Pd2.5Ni97.5							61.1±0.9
210	1.23E–02 (10.8)	65.9	32.5	0.2	1.2	0.2	
220	1.65E–02 (14.7)	71.7	26.7	0.3	1.1	0.2	
230	2.22E–02 (19.5)	78.5	19.9	0.3_3	0.9	0.3_7	
Ni100							66.4±1.1
210	7.50E–03 (4.21)	88.3	2.1	8.0	0.4	1.2	
220	1,06E–02 (5.95)	86.5	1.9	9.8	0.3	1.5	
230	1,45E–02 (8.15)	84.0	1.6	12.0	0.3	2.1	

[a]TOF obliczony w oparciu o dane z tabeli 19 (dyspersja wyznaczona z desorpcji H_2).
[b]Głównie węglowodory C_1, C_3 .

Na uwagę zasługują różnice w selektywnościach dla otrzymanych produktów. W przypadku katalizatora Ni100(C) i wszystkich katalizatorów stopowych selektywność do etenu (produktu pożądanego) wykazuje pewien, chociaż niewielki, spadek w czasie (rysunki 67 dla Pd–Ni(N) i 68 dla Pd–Ni(C)). O ile dla katalizatora Ni100(C), spadkowi selektywności do C_2H_4 towarzyszył stopniowy wzrost selektywności do chlorku winylu, to w przypadku katalizatorów stopowych spadek selektywności do etenu był kompensowany wyłącznie wzrostem selektywności do etanu. Jak wcześniej wielokrotnie wspominano bardzo wysoka selektywność do etanu jest charakterystyczna dla katalizatorów palladowych (tabele: 20 i 21 oraz [28]).



Rys. 67. Zmiany selektywności do C_2H_4 w czasie reakcji hydroodchlorowania 1,2–DCE w 230°C, przy stosunku 1,2–DCE:H_2 = 1:1, Pd–Ni(N).

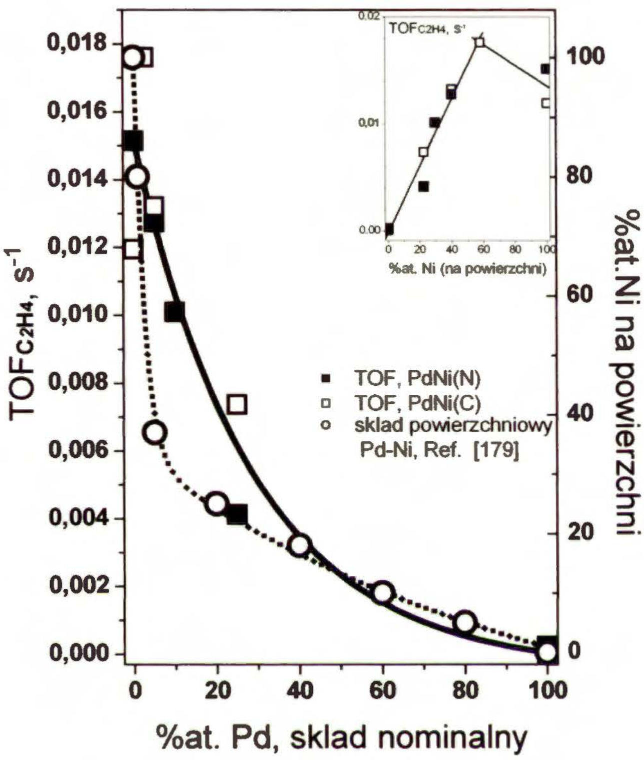


Rys. 68. Zmiany selektywności do etenu w trakcie hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w temperaturze 230°C , przy stosunku 1,2–DCE:H_2 = 1:1, Pd–Ni(C).

W związku z tym zaproponowano, że obniżanie się selektywności do etenu w czasie może wynikać z dodatkowego wzbogacania powierzchni w pallad towarzyszącego reakcji prowadzonej w 230°C przez około 20 godzin. Symulacje metodą Monte–Carlo [179] w zakresie temperatur 327–727°C wykazały segregację palladu dla wszystkich układów Pd–Ni, z tym, że w obszarze niższych temperatur segregacja ta była dużo wyraźniejsza. W związku z tym jest wysoce prawdopodobne, że podczas hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu w 230°C, powierzchnia wcześniej redukowanego w 400°C stopu Pd–Ni ulega wzbogaceniu w pallad. Jak wynika z danych zawartych w tabelach 20 i 21 najwyższą selektywność do etenu wykazywały katalizatory niklowe i układy stopowe bogate w nikiel,

zaś dla katalizatorów o składzie Pd25Ni75, ta selektywność była bardzo mała, a dla monometalicznych katalizatorów palladowych śladowa.

Wyniki TOF_{C2H4} ($TOF*S_{C2H4}$) jako funkcji składu Pd–Ni dla dwóch serii katalizatorów przypominają zależność składu powierzchniowego stopu Pd–Ni [179], co zaprezentowano na rysunku 69:



Rys. 69. Zależność TOF_{C2H4} od składu atomowego katalizatorów Pd–Ni/C.

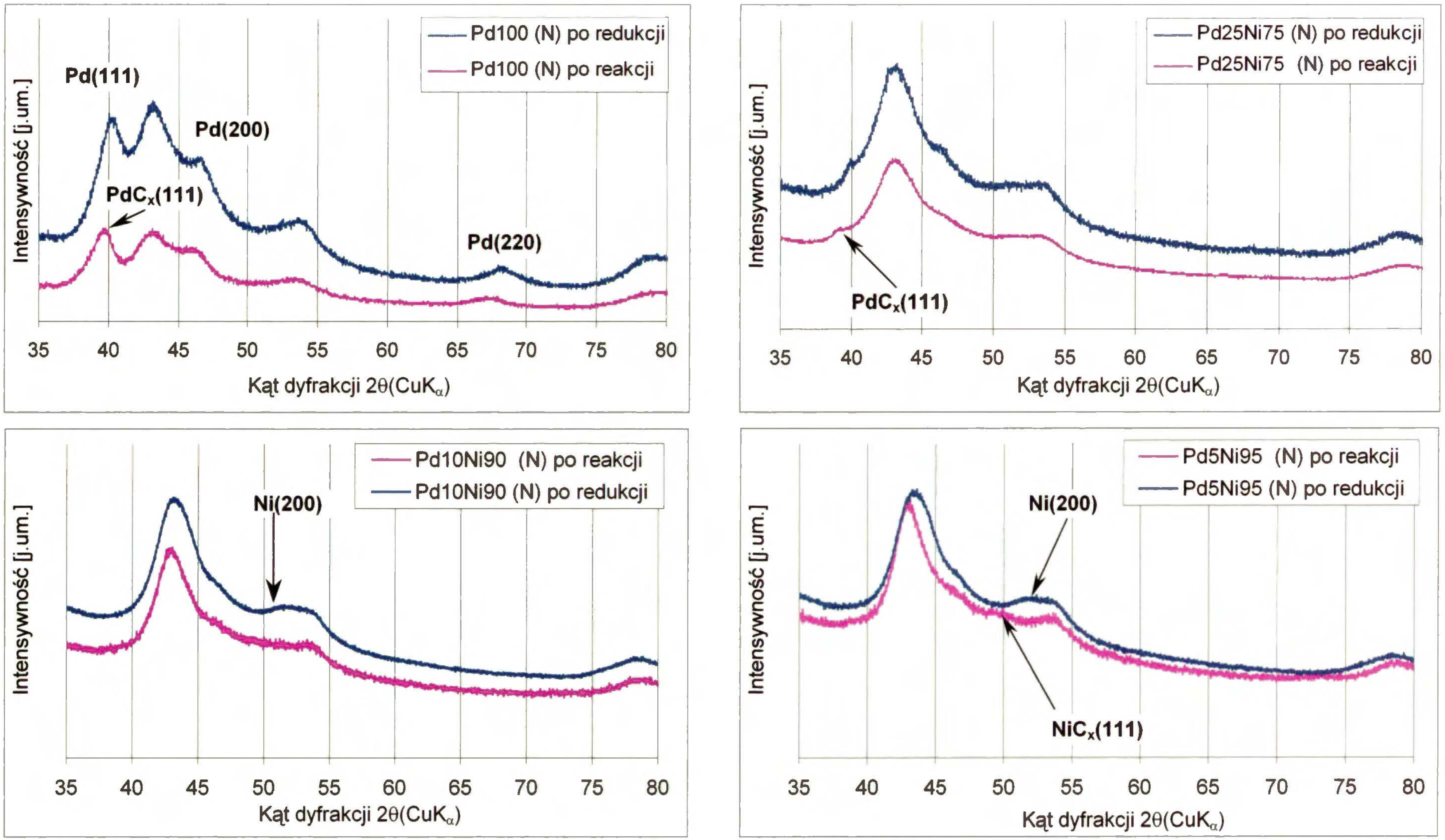
W interpretacji zależności przedstawionych na rys. 69 bardzo ważne jest uwzględnienie faktu segregacji palladu do powierzchni. Nie ulega bowiem wątpliwości, że zjawisko to ma silny wpływ na wartość TOF_{C2H4}. Z badań przeprowadzonych dla obu serii katalizatorów Pd–Ni jasno wynika, że obecność powierzchniowych atomów Ni determinuje proces usuwania chloru z 1,2–DCE z utworzeniem etenu jako głównego produktu (proporcjonalność zaznaczona we wstawce rys. 69). Dla układów stopowych nie można wykluczyć także obecności efektu synergetycznego, zademonstrowanego na rys. 69 jako maksimum TOF_{C2H4} dla katalizatora Pd2.5Ni97.5 (C) (najwyżej położony pusty kwadrat).

Na uwagę zasługują również wartości pozornych energii aktywacji. Dla katalizatorów bimetalicznych miały one mniejszą wartość niż dla katalizatorów monometalicznych

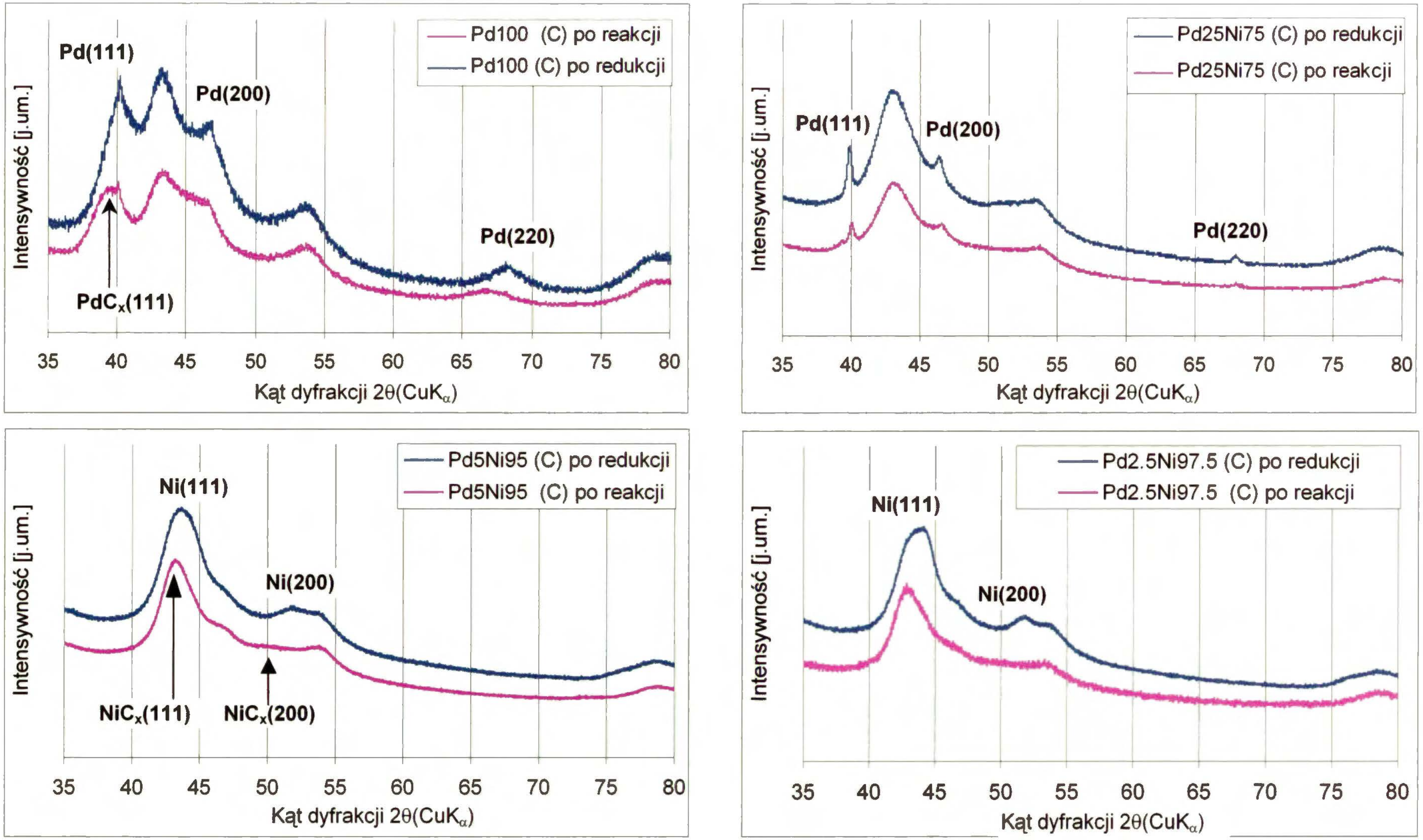
(dane w tabelach 20 i 21), co jest dowodem na istotne oddziaływanie palladu z niklem pomimo wspomnianej wcześniej niepełnej homogeniczności stopów.

5.6.4. Wyniki badań XRD katalizatorów po reakcji hydroodchlorowania

Bardzo użyteczne okazały się badania XRD katalizatorów po 3 h redukcji w 400°C i po reakcji z 1,2–dichloroetanem (rysunki 70 dla Pd–Ni(N) i 71 dla Pd–Ni(C)). Z porównania rezultatów tych badań wyraźnie wynika, że podczas reakcji katalitycznej ulegają one nawęgleniu. W katalizatorach Pd100 i Pd25Ni75 zaobserwowano tworzenie się fazy PdC_x (gdzie $x<0.1$). Nawęglanie palladu przebiega podobnie jak dla wcześniej badanych układów, ale nie jest tak silne jak podczas reakcji hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu, gdzie wnikanie węgla prowadzi do powstania roztworu $PdC_{0.13}$ [24,64,97,103]. Zauważono także, że w miarę zmniejszania się ilości palladu w układzie, reakcja katalityczna prowadzi do powstawania metastabilnych faz NiC_x.



Rys. 70. Profile dyfrakcyjne dla serii katalizatorów 2%Pd–Ni (N)/$C_{Sibunit}$ po redukcji w 400°C i reakcji z 1,2–DCE.

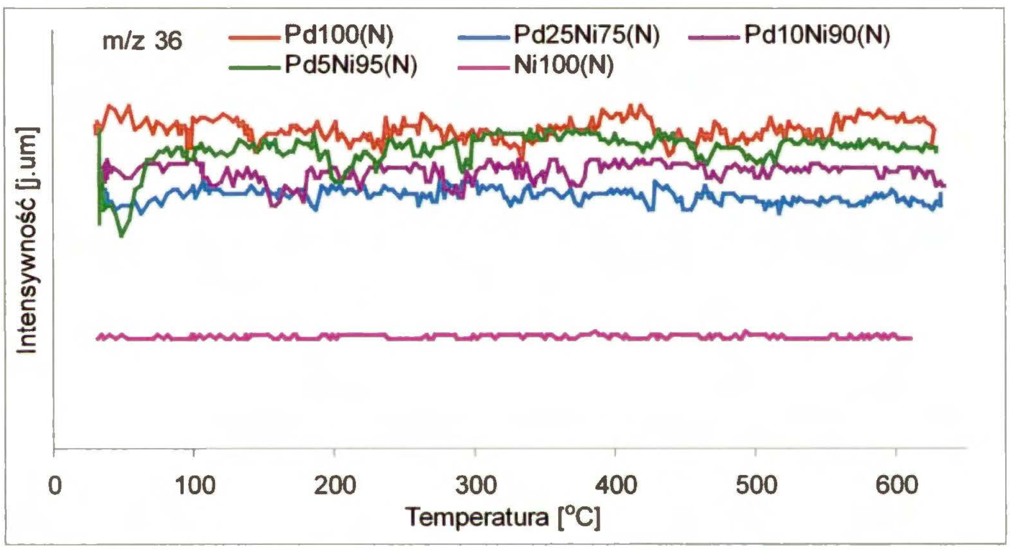


Rys. 71. Profile dyfrakcyjne dla serii katalizatorów 2%Pd–Ni (C)/$C_{Sibunit}$ po redukcji w 400°C i reakcji z 1,2–DCE.

5.6.5. Temperaturowo–programowane uwodornienie katalizatorów Pd–Ni/C po reakcji 1,2–DCE

Obie serie katalizatorów Pd–Ni po reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu były badane techniką temperaturowo–programowanego uwodornienia (TPU).

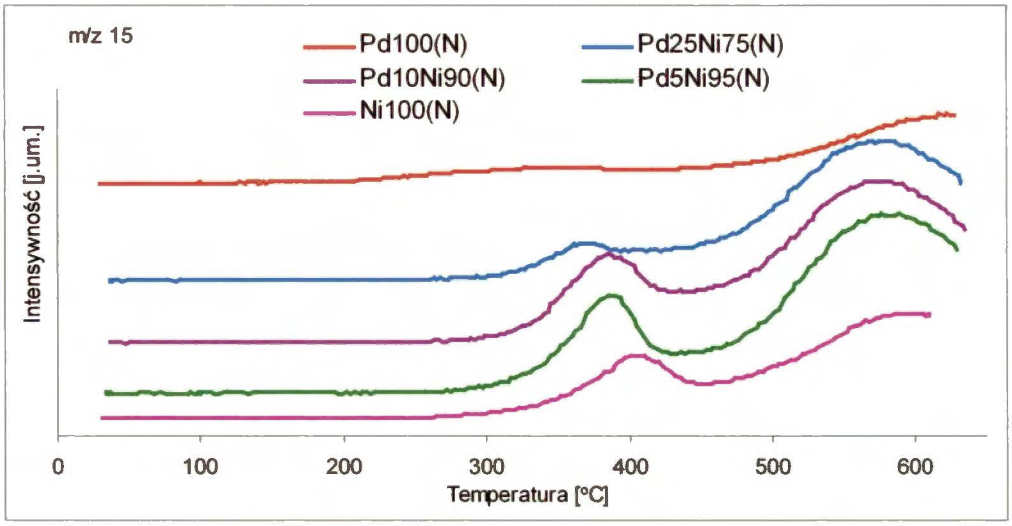
Z przeprowadzonych badań wynika, że hydroodchlorowanie 1,2–dichloroetanu prowadzone w relatywnie niskich temperaturach (210–230°C) nie prowadzi do osadzania się chloru na powierzchni katalizatorów, a takie zjawisko obserwowano w przypadku układów z Co i Cu w składzie. Monitorowanie m/z 36 (HCl) nie wykazało żadnych istotnych zmian (rys.72 w przypadku Pd–Ni(N)). Na tej podstawie można wnioskować, że w czasie reakcji nie osadzały się na powierzchni depozyty zawierające chlor.



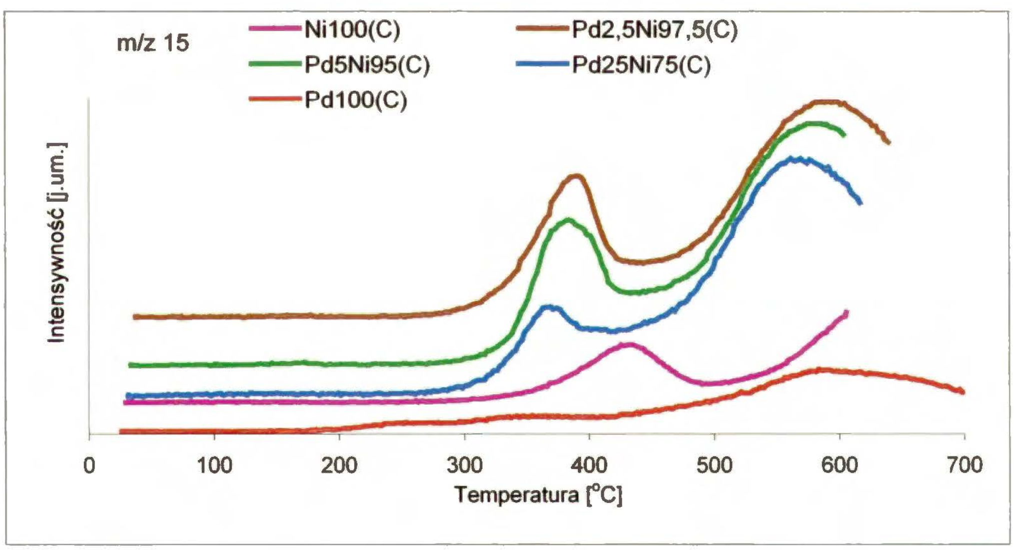
Rys. 72. Wydzielanie się HCl (m/z 36) podczas TPU dla serii katalizatorów Pd–Ni(N).

O ile w przypadku domieszkowania katalizatora palladowego miedzią lub kobaltem centra aktywne Cu i Co były blokowane przez depozyty zawierające w swoim składzie chlor, o tyle w stopach Pd–Ni zarówno Pd jak i nikiel ulegały głównie nawęgleniu. Eksperymenty TPU wykazały istotne zmiany w intensywności masy m/z 15 (CH_4). Nie wiadomo jednak dokładnie, czy desorbowany w postaci CH_4 węgiel pochodził z głębi fazy metalicznej, czy ze związków węgla osadzonych na powierzchni metalu. Z badań tych wynika jedynie, że najwięcej depozytu węglowego osadziło się na powierzchni katalizatorów stopowych, z tym, że w miarę obniżania się zawartości palladu w próbce ilość depozytu ulegała sukcesywnemu zwiększeniu. Najmniej CH_4 zdesorbowano z powierzchni obu katalizatorów Pd100 (rys. 73 dla Pd–Ni(N)i 74 dla Pd–Ni(C)).

Można więc wnioskować, że pallad pełni istotną rolę w oczyszczaniu powierzchni niklu z węgla tworzącego się na jego powierzchni i/lub wnikającego w głąb jego fazy.



Rys. 73. Wydzielanie się CH_4 15 (m/z) w trakcie TPU dla serii katalizatorów Pd–Ni(N).



Rys. 74. Wydzielanie się CH_4 (m/z 15) dla serii katalizatorów Pd–Ni(C) po reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu.

Wysokotemperaturowe maksimum intensywności dla CH_4 (>500°C), podobne dla wszystkich katalizatorów, najprawdopodobniej było związane z gazyfikacją samego nośnika. Z kolei maksimum w zakresie 350–450°C, wiązano z usuwaniem węgla z powierzchni metalu.

Podsumowując :

Dwie serie katalizatorów 2%wag. Pd–Ni/C wykazywały stabilną aktywność w hydroodchlorowaniu 1,2–DCE w temperaturze 230°C, a całkowita aktywność wyrażona jako TOF nie ulegała znaczącym zmianom ze składem stopu Pd–Ni. Najwyższą selektywność do pożądanego produktu reakcji (etenu) wykazywały jedynie monometaliczne katalizatory niklowe. Dodanie niewielkich ilości palladu do niklu drastycznie redukowało TOF_{C2H4}.

Zachowanie katalizatorów stopowych w reakcji hydroodchlorowania 1,2–DCE miało silny związek ze zjawiskiem dodatkowego wzbogacania powierzchni w pallad, towarzyszącego reakcji prowadzonej w 230°C przez prawie 20 godzin.

5.7. Katalityczna konwersja dichlorodifluorometanu i 1,2–dichloroetanu na katalizatorach 2%Ni/$C_{Sibunit}$.

W reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu, atrakcyjną alternatywę dla modyfikowanych Cu, Co, Sn, Ag i Ni katalizatorów palladowych, stanowią katalizatory niklowe osadzone na nośniku węglowym. Inspiracją do wnikliwszej analizy tych układów były bardzo obiecujące wyniki uzyskane dla monometalicznych katalizatorów niklowych podczas badań dla serii katalizatorów Pd–Ni (N) i Pd–Ni(C).

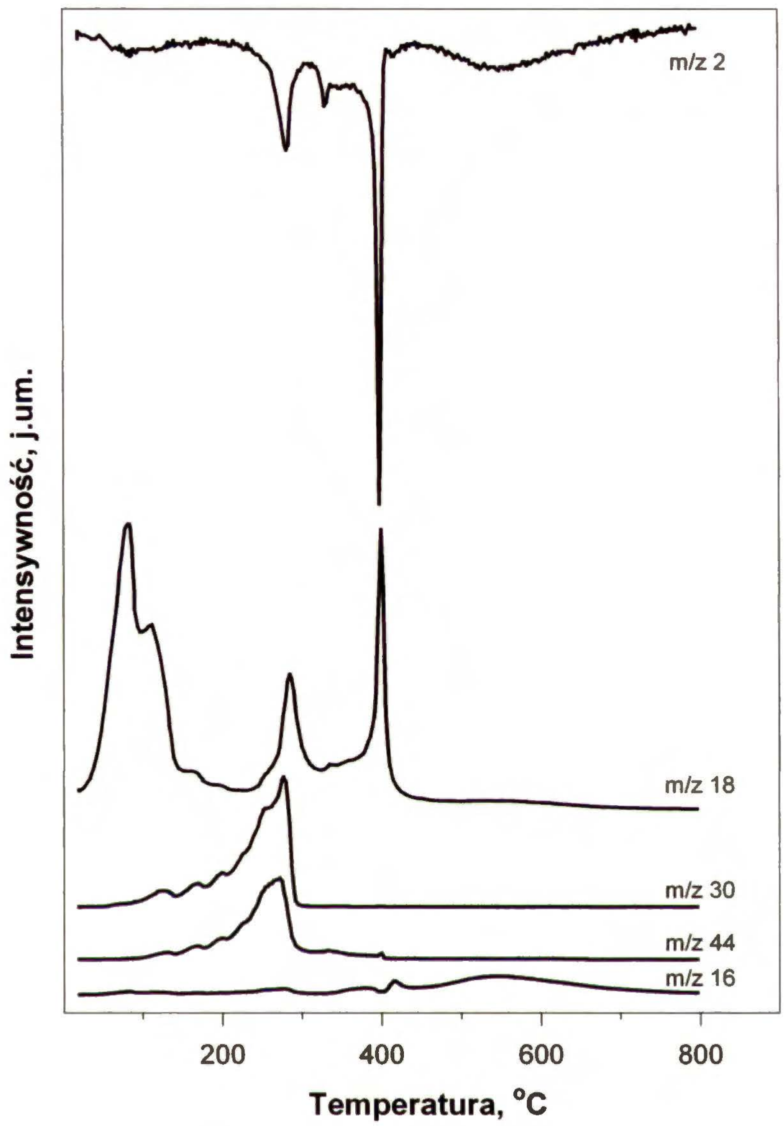
Wykonano preparatykę czterech katalizatorów niklowych używając do tego celu różnych prekursorów : azotanowego, chlorkowego, octanowego i siarczanowego, a następnie poddano je badaniom :

- TPR
- TPO (katalizator preparowany z siarczanu)
- chemisorpcji
- reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu
- reakcji hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu (katalizator preparowany z chlorku niklu i azotanu niklu)
- TPU
- XRD
- XPS (katalizatory preparowane z chlorku niklu i azotanu niklu)
- metodą Schönigera na zawartość siarki (katalizator preparowany z siarczanu niklu)
- za pomocą mikroskopu elektronowego (katalizator preparowany z chlorku).

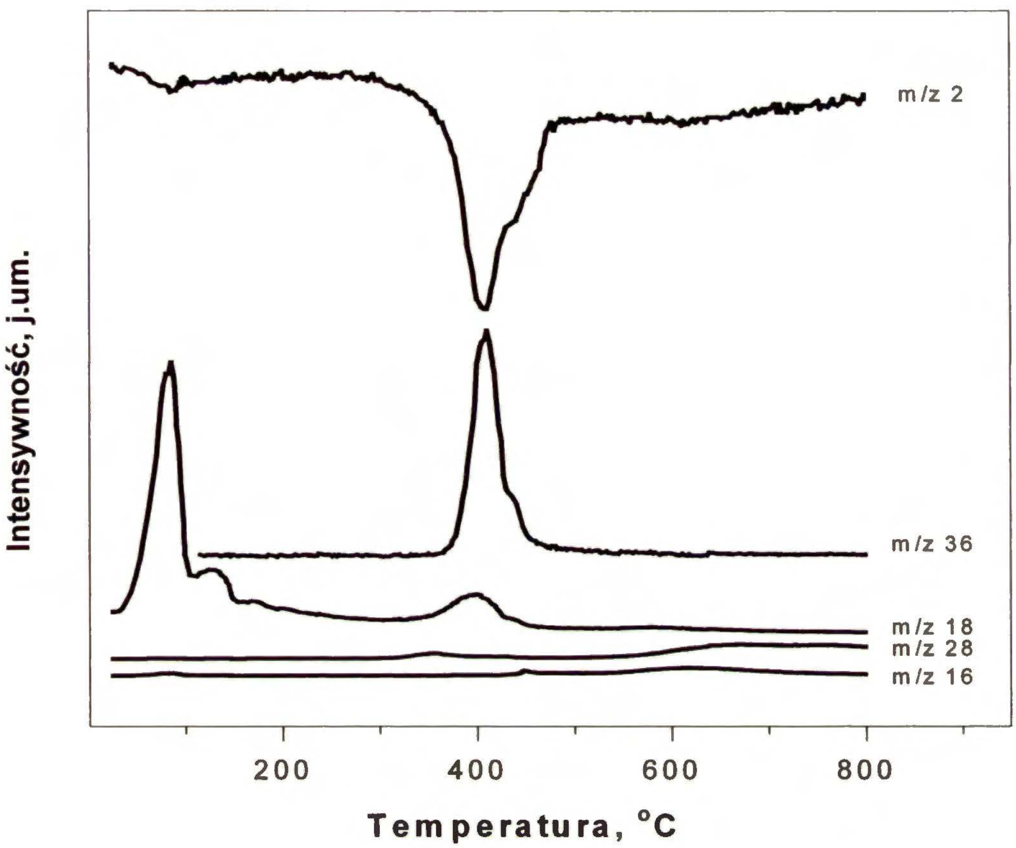
5.7.1. TPR i TPO

Rezultaty badań temperaturowo–programowanej redukcji katalizatorów niklowych, przedstawione na rysunkach 75–78, wykazały, że traktowanie katalizatora przez 3 h w 400°C wystarczało do całkowitej redukcji prekursora niklu do fazy metalicznej (jedyny wyjątek stanowił katalizator preparowany z siarczanu niklu). A zatem znane z literatury kłopoty z pełną redukowalnością prekursorów niklu, osadzonych na nośnikach tlenkowych [180–185], nie istnieją w przypadku nośnika węglowego. Okazuje się bowiem, że w przypadku katalizatora preparowanego z azotanu osadzonego na węglu $C_{Sibunit}$, już obecność samego argonu w temperaturze 450°C wystarczy do pełnej redukcji niklu [186,187]. Natomiast częściową redukcję prekursora azotanowego i chlorkowego osadzonego na nanowłóknach węglowych obserwuje się już po traktowaniu w przepływie azotu w temperaturze 350°C [188].

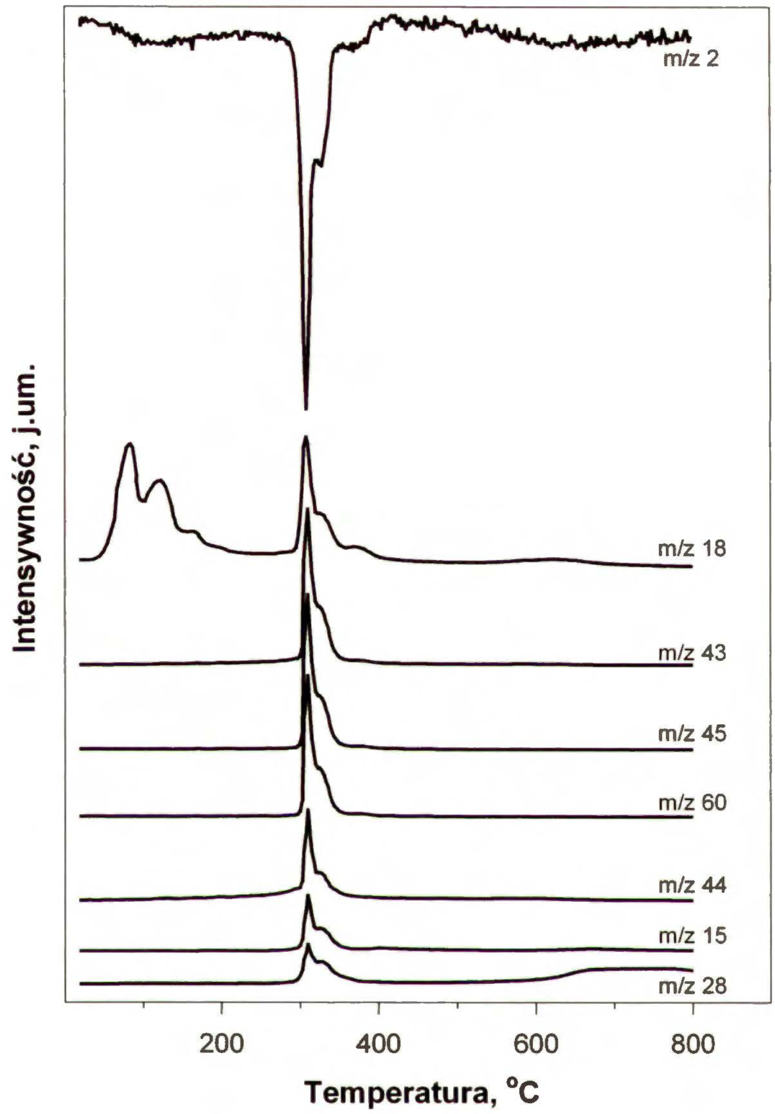
Najszybciej redukował się prekursor octanowy (rys. 77). Już nieco powyżej 300°C obserwowano całkowity rozkład $Ni(CH_3COO)_2$. We wszystkich czterech przypadkach następowało nieznaczne uwodornianie nośnika powyżej 800°C, co przejawiało się w zmianach intensywności m/z 15, 16–(CH_4), 28–C_2H_6 i m/z 2–H_2. W przypadku katalizatora Ni(S)/C redukcja prekursora, podobnie jak to wynikało z literatury [189], rozpoczynała się w 400°C. W związku z tym istniało podejrzenie, że 3–godzinna redukcja w tej temperaturze, nie była wystarczająca do usunięcia związków siarki z katalizatora.



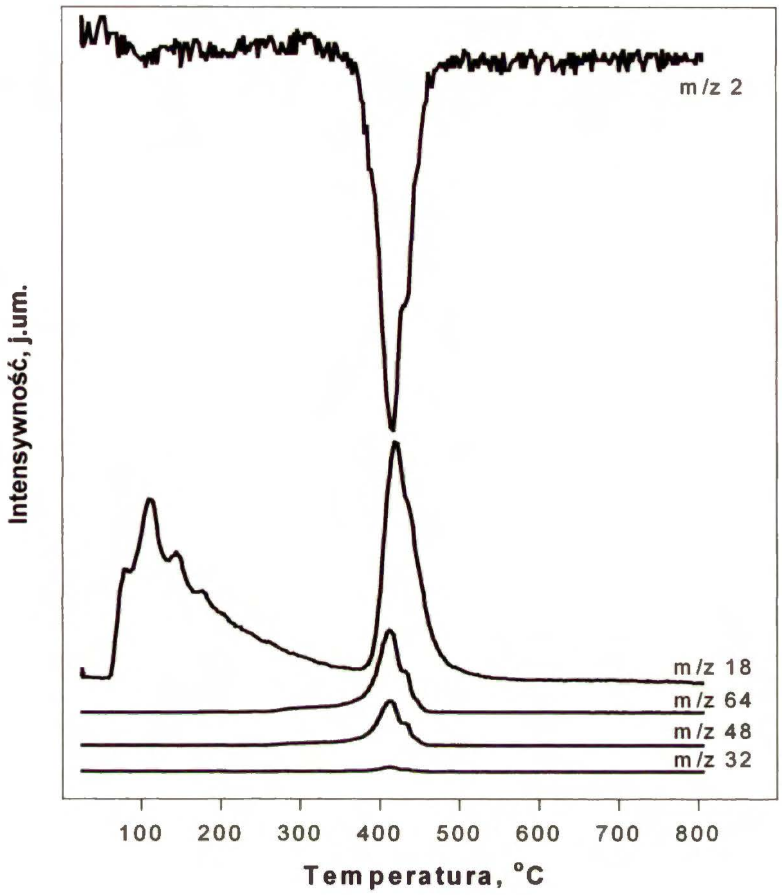
Rys. 75. Przebieg temperaturowo–programowanej redukcji dla katalizatora Ni(N)/C (prekursor $Ni(NO_3)_2*6H_2O$), gdzie m/z: 2–wodór, 18–woda, 30 i 44–tlenki azotu (III) i azotu (V), 16–metan.



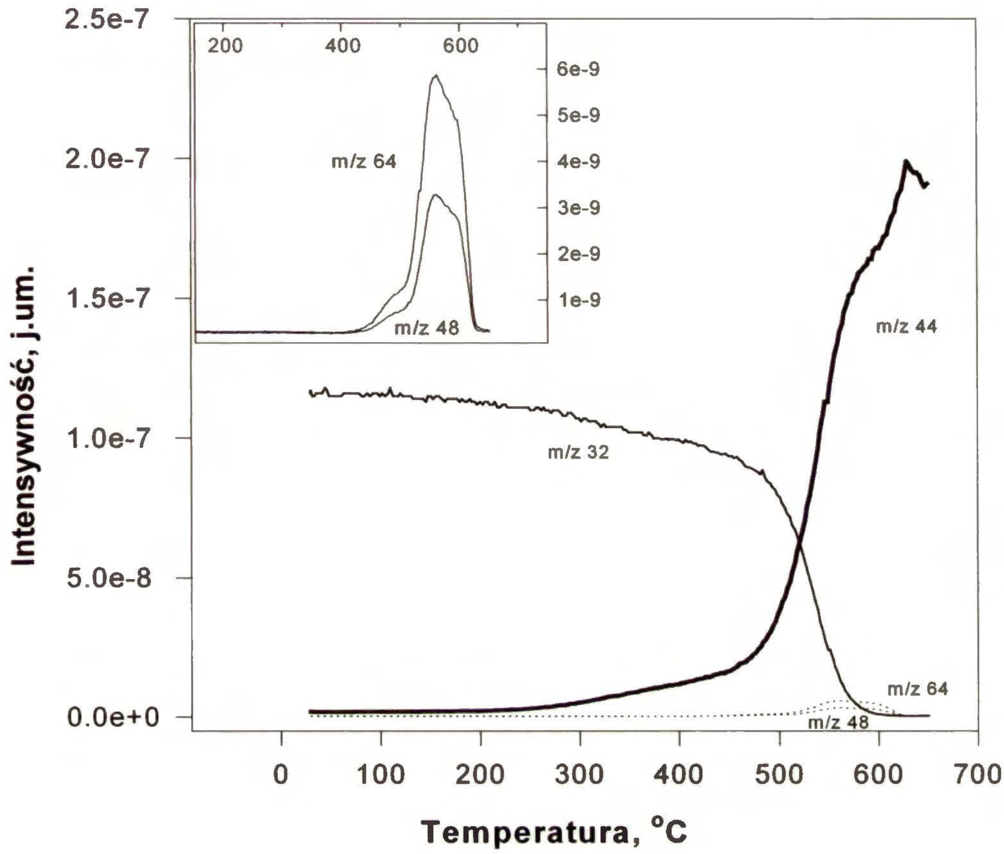
Rys. 76. Przebieg temperaturowo–programowanej redukcji dla katalizatora Ni(C)/C (prekursor $NiCl_2*6H_2O$), gdzie m/z: 2–wodór, 36–chlorowodór, 18–woda, 28–eten, 16–metan.



Rys. 77. Przebieg temperaturowo–programowanej redukcji dla katalizatora 2%Ni/C (preparowanego z $Ni(CH_3COO)_2{*}4H_2O$), gdzie m/z: 2–wodór, 18–woda, 15, 28, 43, 44, 60–pochodzące z rozkładu CH_3COOH.



Rys. 78. Przebieg TPR dla katalizatora Ni(S)/C preparowanego z $NiSO_4*7H_2O$, gdzie: m/z: 2–wodór, 18–woda, 32,48 i 64 charakteryzują SO_2.

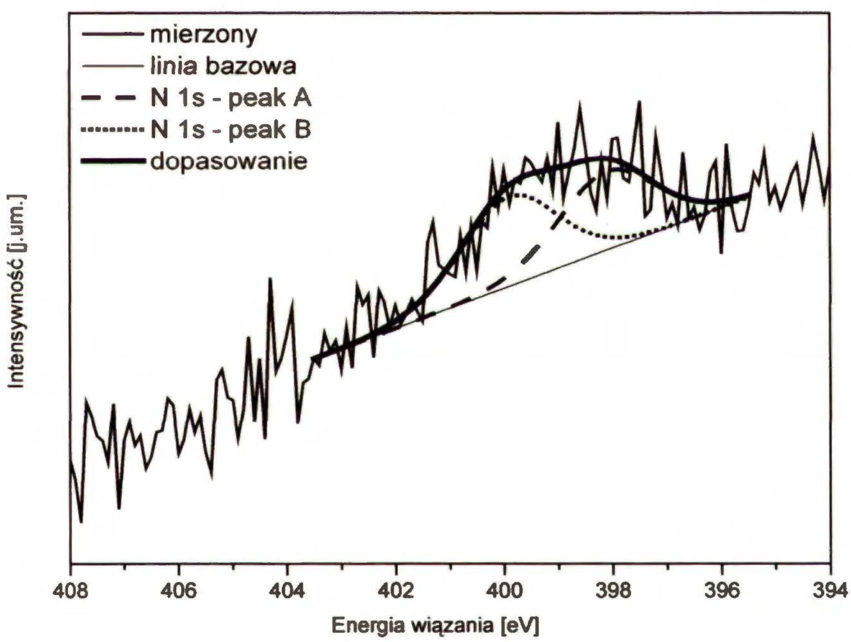


Rys. 78a. Przebieg TPO dla katalizatora Ni(S)/C redukowanego w temperaturze 450°C przez okres 3 h, gdzie: m/z: 32–tlen, 44–dwutlenek węgla, 48 i 64–ewolucja dwutlenku siarki.

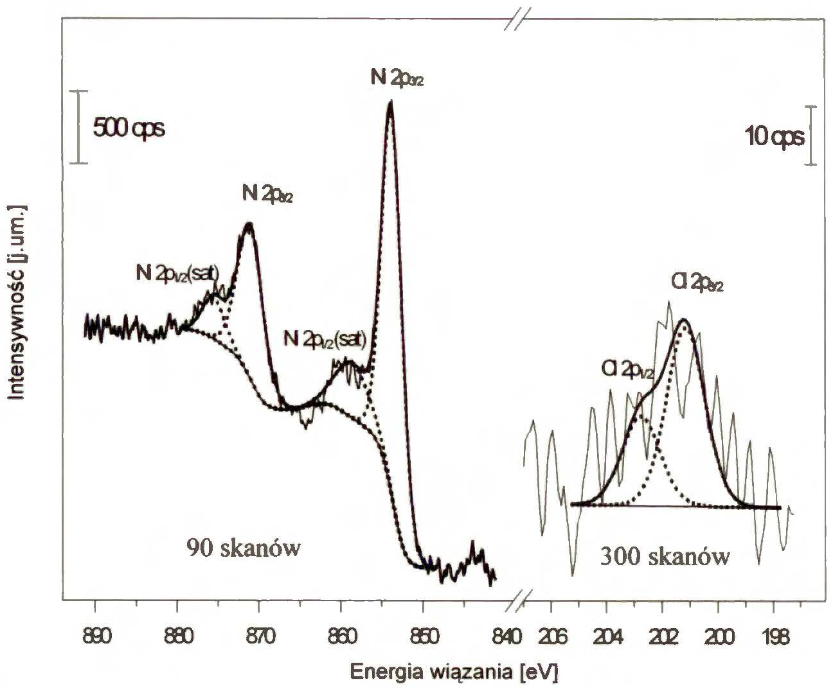
Dla katalizatora Ni(S)/C redukowanego w 450°C wykonano także badania temperaturowo–programowanego utlenienia (rys.78a). Wynikało z nich, że w temperaturze około 500°C następowało utlenianie SO_2 do SO_3. Towarzyszyły mu również zmiany m/z 44 (CO_2) odpowiadające utlenianiu nośnika. Zjawisko to oraz fakt użycia w doświadczeniu TPO mieszaniny o bardzo niskiej zawartości tlenu (1%), prawdopodobnie uniemożliwiły obserwację procesu kompletnego usunięcia siarki z powierzchni katalizatora. Pozwoliły jednak na potwierdzenie przypuszczeń, że wyniki badań chemisorpcyjnych i katalitycznych mogą być determinowane obecnością siarki w katalizatorze Ni(S)/C.

5.7.2 XPS i metoda Schönigera

W celu sprawdzenia, czy warunki redukcji (3 godziny w 400°C) wystarczają do całkowitego usunięcia jonów prekursora, dwa katalizatory (z azotanu i chlorku) poddano badaniom XPS (dr Janusz Sobczak). Wykorzystano do tego celu spektrometr VG ESCALAB–210 z lampą AlK_α jako źródłem promieniowania. Rezultaty tych badań (rys 79 i 80) wykazały, że zawartość chloru w katalizatorze przygotowanym z $NiCl_2*6H_2O$ była bardzo mała (<0.1%), a więc poniżej zawartości w nośniku $C_{Sibunit}$ użytym do preparatyki (~0.2% [192]). Zawartość azotu w zredukowanej próbce katalizatora przygotowanego z azotanu niklu również nie przekroczyła 0.1%. W związku z tym, temperatura i czas redukcji wystarczały zarówno do całkowitego zredukowania fazy metalicznej jak i usunięcia przeciwjonów (Cl^-, NO_3^-) z katalizatorów.



Rys. 79. Widmo XPS katalizatora Ni(N)/C po redukcji w 400°C przez 3 h.



Rys. 80. Widmo XPS katalizatora Ni(C)/C po redukcji w 400°C przez 3 h.

Należało również określić obecność siarki w zredukowanym katalizatorze przygotowanym z siarczanu. Odpowiedni pomiar wykonano w Pracowni Analizy Elementarnej Instytutu Chemii Organicznej PAN przy użyciu Automatycznego Analizatora „PERKIN–ELMER" typu 240 Elemental Analyzer (USA). Metoda polegała na spaleniu substancji w temperaturze 925°C, w atmosferze helu z dodatkiem tlenu, rozdziale chromatograficznym produktów spalania i oznaczeniu powstałych gazów na zasadzie różnicy ich przewodnictwa cieplnego. Analizę zawartości siarki wykonano dwukrotnie metodą Schönigera. Po etapie mineralizacji substancji w kolbie z tlenem na katalizatorze platynowym, otrzymane jony miareczkowano mianowanym roztworem wobec wskaźnika. Okazało się, że zawartość siarki w obu przypadkach była znikoma i wynosiła średnio 0.28% wagowych siarki w próbce, przy czym dokładność pomiarów obarczona była błędem bezwzględnym w granicach ±0.3 %, a zawartość siarki w czystym nośniku nie przekraczała 0.03 wag.% [190]. Przyjęcie wartości 0.28% wag. S w katalizatorze sugeruje, że stosunek molowy S/Ni wynosił ~1:4. Z danych literaturowych [191] wynika, że redukcja $NiSO_4$ prowadzona w 350°C w wodorze przebiega według równania chemicznego:

$$3NiSO_4 + 10H_2 \rightarrow Ni_3S_2 + SO_2 + 10H_2O \qquad (21)$$

Badania XRD katalizatora nie potwierdziły jednak tworzenia się Ni_3S_2.

5.7.3. Badania XRD i chemisorpcja

Dla całej serii katalizatorów 2%Ni/$C_{Sibunit}$ wykonano w aparaturze przepływowej badania chemisorpcyjne. Dyspersję fazy metalicznej określono z ilości adsorbowanego wodoru, a opis procedury znajduje się w rozdziale 4.4.2 (część doświadczalna). Badania XRD, wykonane dla katalizatorów po 3 godzinach redukcji w 400°C, umożliwiły oszacowanie wielkości krystalitów niklu w układach użytych w reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu i dichlorodifluorometanu. W tabeli 22 przedstawione są wyniki pomiarów chemisorpcyjnych i XRD.

Tabela 22. Charakterystyka katalizatorów po redukcji. Wyniki badań chemisorpcyjnych.

Katalizator	Średnia wielkość cząstek Ni oszacowana metodą XRD i TEM [nm]	Dyspersja Ni wyznaczona z ilości adsorbowanego wodoru (FE_{Ni}) i wielkość cząstek[a], [nm]
2 wag.% Ni(N)/C	3	0.073 (14)
2 wag.% Ni(C)/C	20 (18)[b] 16 (7–30)[c]	0.033 (31)
2 wag.% Ni(A)/C	21 (14)[b]	0.049 (21)
2 wag.% Ni(S)/C	5	0.015 (64)

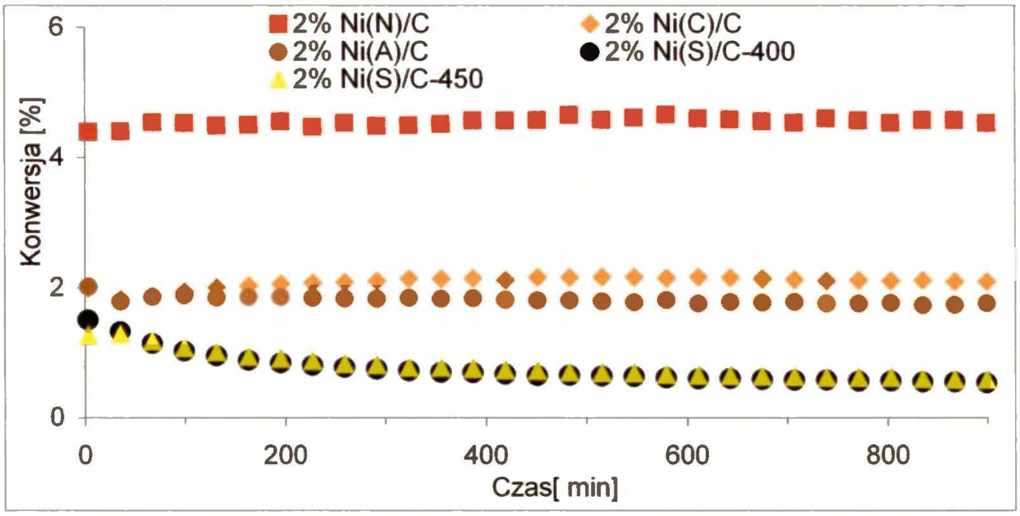
[a] Wielkość cząstek wyznaczona ze wzoru d_{Ni} [nm] = 1.01/FE_{Ni} [142].
[b] Średnia wielkość cząstek Ni oszacowana z refleksu 200.
[c] Wynik TEM.

Użycie różnych prekursorów niklu okazało się dogodną metodą preparatyki katalizatorów o różnej dyspersji fazy metalicznej. Jednak porównując wielkość krystalitów uzyskaną metodą XRD lub TEM (dla Ni(C)) z wynikami obliczonymi z ilości adsorbowanego wodoru, okazało się, że chemisorpcja H_2 daje zaniżone wyniki dyspersji niklu. Znalazło to potwierdzenie w literaturze [178,193]. Lambert i inni [194] ustalili, że te rozbieżności związane są z oddziaływaniem zdyspergowanego niklu z amorficznym węglem nośnika w tej temperaturze. Stąd zaniżone wartości dyspersji uzyskanej z chemisorpcji wodoru najprawdopodobniej związane są z reakcją niklu z węglem z nośnika w zakresie temperatur 400–450°C.

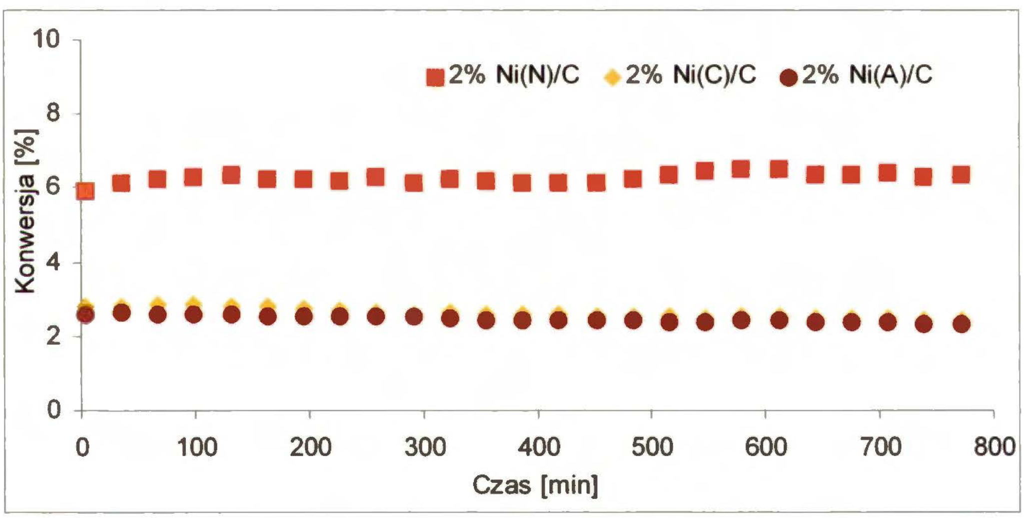
5.7.4. Reakcja hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu

Cztery katalizatory niklowe (z różnych prekursorów) badano w reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu, w temperaturze 230°C przy stosunku 1,2–DCE do wodoru 1:1. Dla preparatów z azotanu, chlorku i octanu wykonano również pomiary przy

stosunku H_2:1,2–DCE = 5:1. W przypadku każdego eksperymentu naważka katalizatora wynosiła ~100 mg.



Rys. 81. Zmiany konwersji w czasie hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu przy stosunku H_2:1,2–DCE = 1:1, dla serii katalizatorów niklowych preparowanych z różnych prekursorów.



Rys. 82. Zmiany konwersji w czasie hydroodchlorowania 1,2–DCE przy stosunku H_2:1,2–DCE = 5:1 dla katalizatorów 2%Ni/C preparowanych z różnych prekursorów.

Badania hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu wykazały, że wszystkie cztery katalizatory niklowe były aktywne w zakresie temperatur 210–230°C. Ich aktywność wyrażona jako TOF (tabela 23 i 24) była porównywalna z uzyskaną dla katalizatora platynowego osadzonego na SiO_2 i Al_2O_3 [44,195], ale sporo niższa niż dla katalizatorów palladowych badanych w podobnych warunkach [28, 196].

Tabela 23. Wyniki reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu na katalizatorach 2% wag. Ni/C: całkowita szybkość reakcji, selektywność i energia aktywacji gdy stosunek H_2 do 1,2–DCE = 1:1.

Katalizator Temperatura reakcji [°C]	Szybkość reakcji µmol/s·g$_{Ni}$ [TOF, s^{-1}][a]	Selektywność [%]					Energia aktywacji [kJ/mol]
		C_2H_4	C_2H_6	C_2H_3Cl	C_2H_5Cl	inne produkty[b]	
Ni(N)/C							
210	9.46 (0.007$_6$)	96.8	2.0	0.4	0.6	0.2	63.9±1.3
220	13.37 (0.010$_7$)	96.9	1.9	0.5	0.5	0.2	
230	17.86 (0.014$_4$)	97.0	1.6	0.6	0.6	0.2	
Ni(C)/C							
210	4.21 (0.007$_5$)	88.3	2.1	8.0	0.4	1.2	66.4±1.1
220	5.95 (0.010$_6$)	86.5	1.9	9.8	0.3	1.5	
230	8.15 (0.014$_5$)	84.0	1.6	12.0	0.3	2.1	
Ni(A)/C							
210	3.46 (0.004$_2$)	95.9	1.8	1.0	0.5	0.8	72.8±0.2
220	5.27 (0.006$_3$)	91.9	1.5	5.2	0.4	1.0	
230	7.12 (0.008$_5$)	88.1	1.4	8.8	0.3	1.4	
Ni(S)/C–400[c]							
210	0.89 (0.003$_3$)	100	–	–	–	–	73.9±1.7
220	1.25 (0.004$_7$)	100	–	–	–	–	
230	1.84 (0.006$_9$)	99	ślady	1	–	–	
Ni(S)/C–450[c]							
210	1.08 (0.004$_1$)	100	–	–	–	–	76.3±1.1
220	1.57 (0.005$_9$)	100	–	–	–	–	
230	2.29 (0.008$_6$)	100	–	–	–	–	

[a] TOF obliczony w oparciu o dane z tabeli 22.
[b] Głównie węglowodory C_1, C_3 i C_4.
[c] Katalizator po redukcji w 400 lub 450°C.

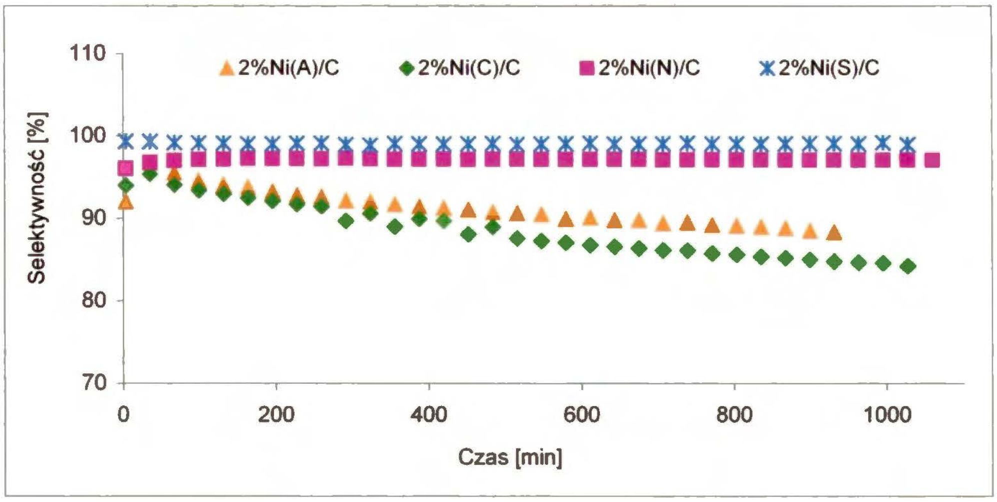
Tabela 24. Wyniki badań hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu na katalizatorach 2% wag. Ni/C: całkowita szybkość reakcji, selektywność i energia aktywacji gdy stosunek H_2 do 1,2–DCE=5:1.

Katalizator Temperatura reakcji [°C]	Szybkość reakcji µmol/s·g$_{Ni}$ [TOF, s^{-1}][a]	Selektywność [%]					Energia aktywacji [kJ/mol]
		C_2H_4	C_2H_6	C_2H_3Cl	C_2H_5Cl	inne produkty[b]	
Ni(N)/C							
210	15.61 (0.012$_6$)	89.9	7.6	0.5	1.8	0.2	60.1±1.9
220	21.36 (0.017$_2$)	90.5	7.0	0.6	1.6	0.3	
230	28.75 (0.023$_1$)	91.2	6.3	0.2	0.7	1.6	
Ni(C)/C							
210	5.33 (0.009$_5$)	87.1	7.3	3.6	1.4	0.6	68.1±1.0
220	7.54 (0.013$_4$)	87.2	6.2	4.5	1.2	0.9	
230	10.44 (0.018$_6$)	86.8	5.2	5.7	1.0	1.3	
Ni(A)/C							
210	4.63 (0.005$_6$)	89.7	7.0	1.3	1.3	0.7	68.2±1.0
220	6.70 (0.008)	87.5	6.1	4.3	1.1	1.0	
230	9.13 (0.011)	85.6	5.1	7.0	0.9	1.4	

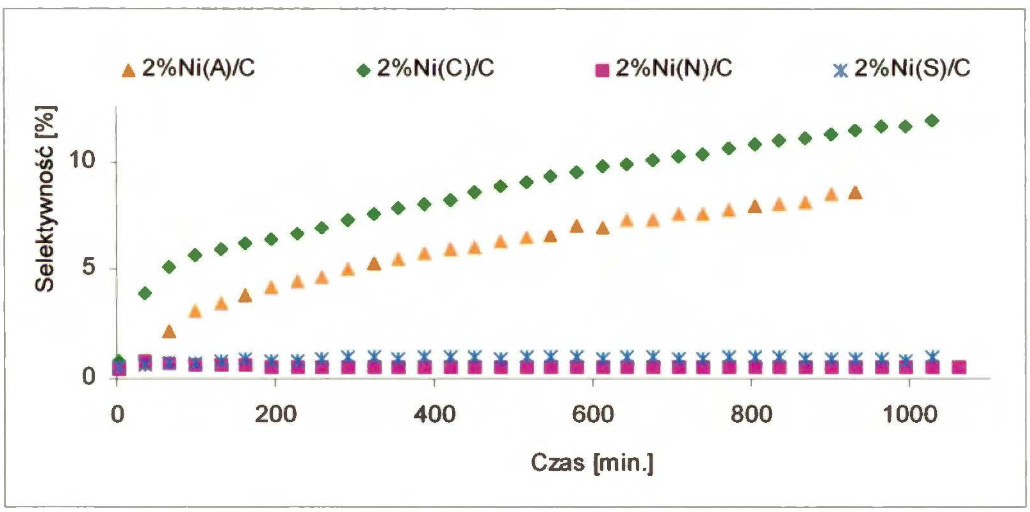
[a] TOF obliczony w oparciu o dane z tabeli 22.
[b] Głównie węglowodory C_1, C_3, C_4.

W przeciwieństwie do wcześniejszych danych literaturowych [52,197] można z powodzeniem stwierdzić, że katalizatory niklowe mogą być efektywnie wykorzystywane w reakcji hydroodchlorowania związków chloroorganicznych w zakresach temperatur poniżej 300°C. Choi i Lee [52] podczas hydroodchlorowania 1,2–dichloropropanu w 300°C obserwowali bardzo silną dezaktywację Ni/SiO_2, a zjawisko to wiązali z powstawaniem podczas reakcji $NiCl_2$. Pomimo zastosowania wyższej temperatury reakcji Choi i Lee [52] uzyskali zbliżone wartości TOF do tych jakie uzyskano dla 1,2–DCE w 230°C (tabele 23 i 24). Zastosowanie w obecnej pracy niższej o 70°C temperatury reakcji miało korzystny wpływ na stabilność układów w czasie hydroodchlorowania, niezależnie od zastosowanego stosunku H_2:1,2–DCE (rys. 81 i 82).

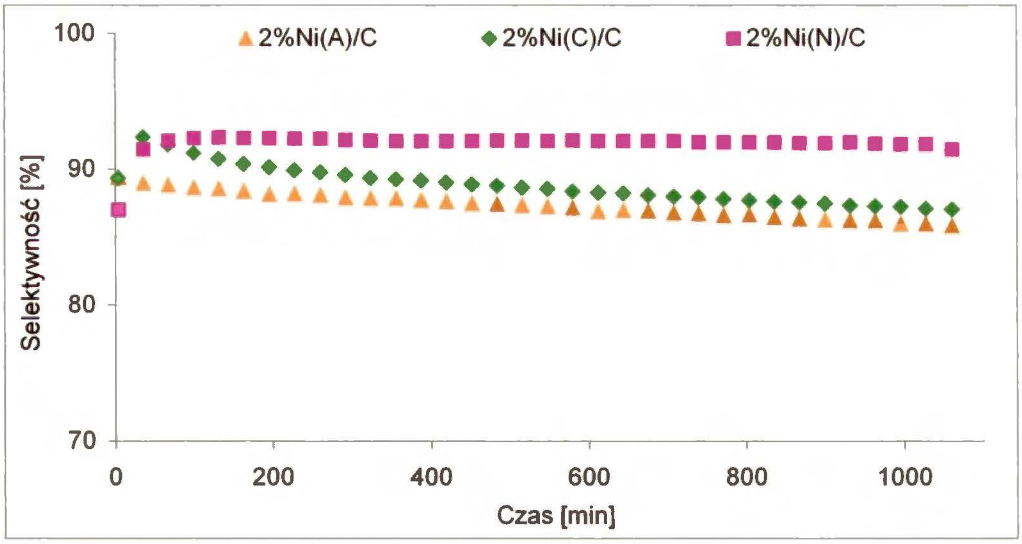
Seria katalizatorów 2%Ni/C charakteryzowała się również wysoką selektywnością do etenu. Dla katalizatora preparowanego z azotanu selektywność do etenu osiągnęła wartość 97%, porównywalną z selektywnością katalizatorów Pd i Pt modyfikowanych Sn, Ag i Cu [28,44,45]. Zmiany selektywności w czasie zależały od użytego katalizatora. Z rysunków 83 i 85 wynika, że największą, a zarazem najbardziej stabilną selektywność do C_2H_4 uzyskano dla katalizatorów Ni(N)/C i Ni(S)/C. Zupełnie inaczej w reakcji 1,2–DCE zachowywały się katalizatory preparowane z chlorku i z octanu. Tu selektywność dla C_2H_4 ulegała stopniowemu zmniejszaniu w czasie na korzyść wzrostu selektywności do C_2H_3Cl (rys. 84, 86). Generalnie, we wszystkich przypadkach użycia mieszaniny reakcyjnej H_2:1,2–DCE = 1:1 suma selektywności do etenu i chlorku winylu oscylowała w granicach 96–97%. Dodatkowy, 180–godzinny eksperyment dla katalizatora Ni(C)/C (rys. 87) wykazał stopniowy wzrost selektywności do chlorku winylu (do ~30%), kosztem obniżania się selektywności do etenu. Ten sam eksperyment pokazał także, że wzrost temperatury reakcji do 250°C wywoływał znaczną dezaktywację katalizatora. Było to potwierdzeniem cytowanych już rezultatów Choi i Lee [52].



Rys. 83. Zmiany selektywności do C_2H_4 w trakcie hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu, przy stosunku H_2:1,2–DCE = 1:1, dla serii katalizatorów niklowych preparowanych z różnych prekursorów.



Rys. 84. Zmiany selektywności do C_2H_3Cl w trakcie hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu, przy stosunku H_2:1,2–DCE = 1:1, dla serii katalizatorów niklowych preparowanych z różnych prekursorów.

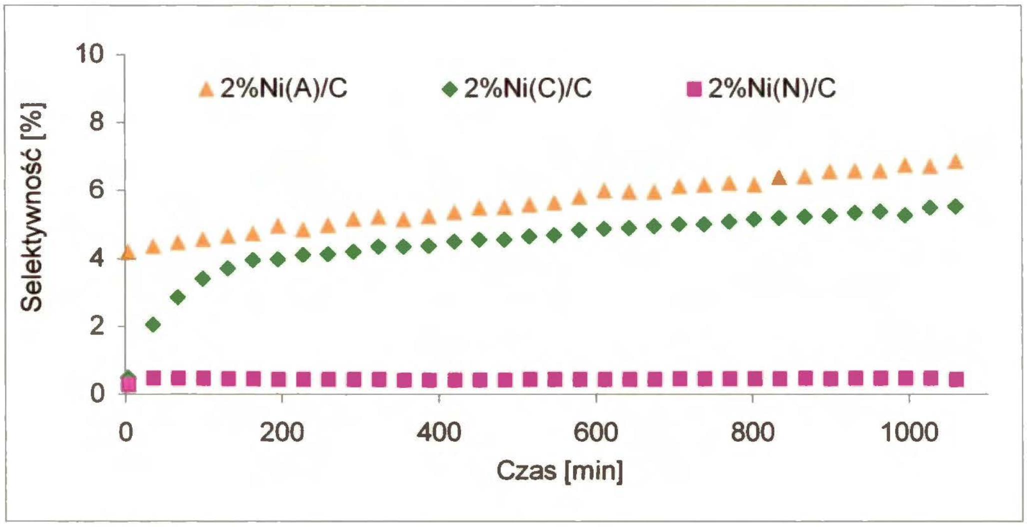


Rys. 85. Zmiany selektywności do C_2H_4 w trakcie hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu, przy stosunku H_2:1,2–DCE = 5:1, dla serii katalizatorów niklowych preparowanych z różnych prekursorów.

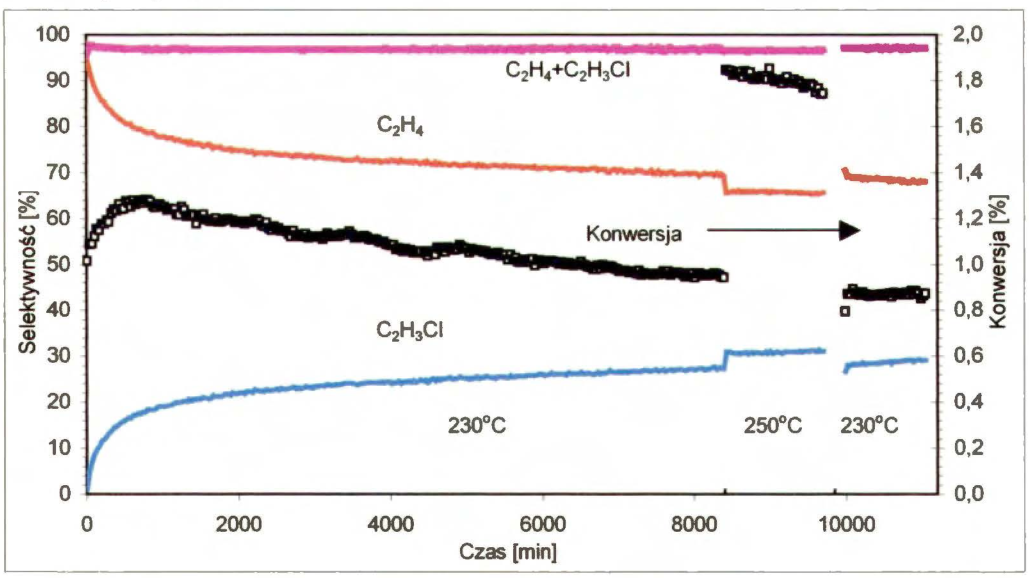
Bardzo interesujące, a jednocześnie trudne w interpretacji okazało się zachowanie katalizatora preparowanego z siarczanu. Podczas reakcji katalizator wykazywał bardzo silną dezaktywację (obniżenie konwersji o około 50%). Było to zgodne z badaniami hydroodchlorowania uzyskanymi przez Martino i innych [67], którzy głównych przyczyn dezaktywacji zasiarczonych katalizatorów Ni–Mo/Al_2O_3 upatrywali w osadzaniu się na ich powierzchni depozytów zawierających chlor i/lub spiekaniu metalu. Ponieważ eksperyment TPU użytych w reakcji katalizatorów nie wykazał żadnych zmian intensywności odpowiadających ewolucji HCl, a badania XRD nie wykazały spiekania się metalu podczas reakcji, przyczyna dezaktywacji musiała być zupełnie inna. Wiadomo z wcześniejszych badań, że po etapie redukcji Ni(S)/C, na powierzchni katalizatora zostawała siarka. W związku z tym powstające podczas hydroodchlorowania związki chloru prawdopodobnie oddziaływały z siarką (duże powinowactwo chemiczne siarki do chloru). Z kolei powierzchnia wzbogacona w siarkę w tym katalizatorze adsorbowała chlor i tym samym wpływała na obniżanie się aktywności badanego preparatu. Niezaprzeczalnym jest fakt, że ów nie w pełni zredukowany obiekt wykazywał najwyższą, blisko 100%, selektywność do etenu (rys. 83).

Konsekwencją zmiany warunków reakcji (zwiększenie stosunku H_2 do 1,2–DCE z 1:1 do 5:1) było obniżenie się selektywności do etenu, przy jednoczesnym zwiększeniu ilości powstającego etanu (rys. 81). Podobna sytuacja dotyczyła chlorku winylu, którego więcej powstawało przy stosunku H_2:1,2–DCE = 1:1 (zwiększenie przepływu H_2 zwiększyło

ilość powstającego C_2H_5Cl, kosztem jego nienasyconego odpowiednika (rys. 82)). Obydwa fakty wskazują, że na powierzchni katalizatora wodór i chlor konkurują o miejsca aktywne. Duże ilości wodoru są konieczne do oczyszczania powierzchni niklu z zaadsorbowanego chloru, ale jednocześnie prowadzą do powstawania dużych ilości związków nasyconych: etanu i chloroetanu, kosztem pożądanych w tej reakcji etenu i chloroetenu.

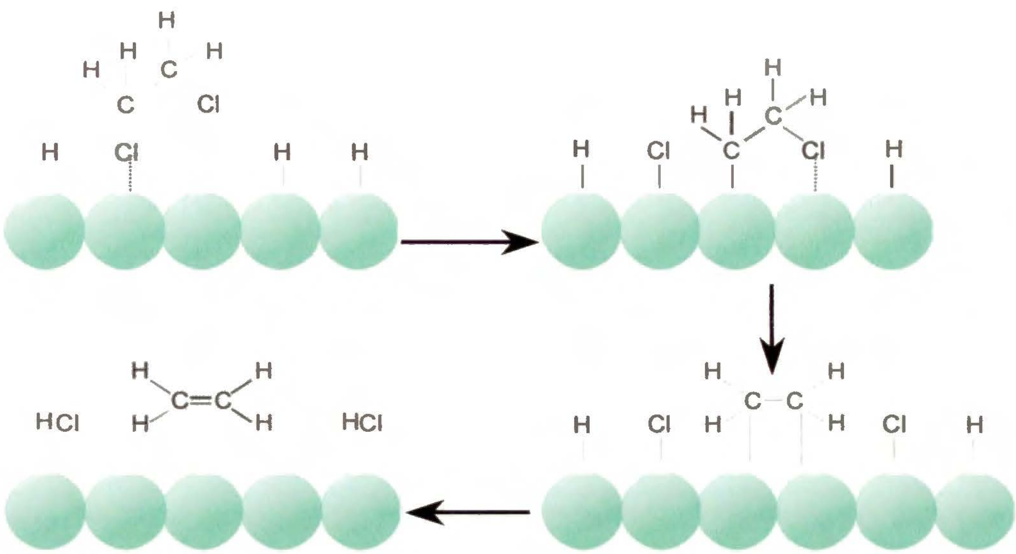


Rys. 86. Zmiany selektywności do C_2H_3Cl w trakcie hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu, przy stosunku H_2:1,2–DCE=5:1, dla serii katalizatorów niklowych preparowanych z różnych prekursorów.



Rys. 87. Zmiana konwersji i selektywności do C_2H_4 i C_2H_3Cl w czasie hydroodchlorowania 1,2–DCE na katalizatorze Ni(C)/C, przy stosunku H_2:1,2–DCE=1:1.

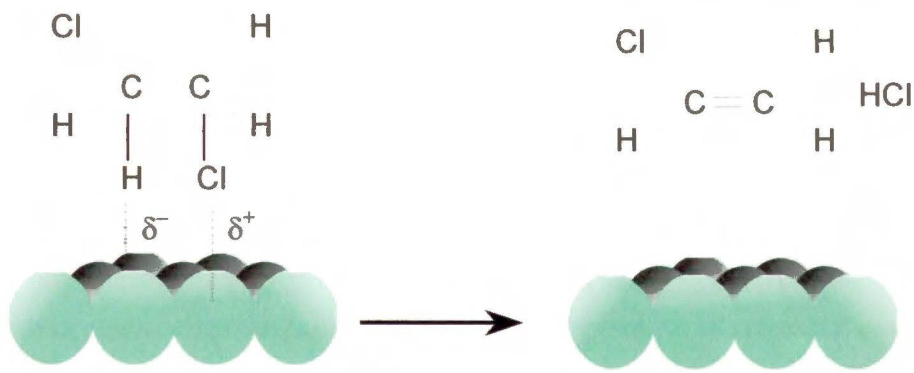
Dla reakcji kompletnego usuwania chloru z 1,2–DCE w kierunku powstawania etenu można zaproponować następujący mechanizm:



Rys. 88. Proponowany mechanizm powstawania etenu podczas odchlorowania 1,2–DCE na katalizatorach niklowych.

Według tego mechanizmu cząsteczka 1,2–dichloroetanu adsorbuje się na powierzchni niklu atomem chloru, a następnie w wyniku wytworzenia silnego wiązania nikiel–chlor następuje jego oderwanie od cząsteczki. Pozostała część 1,2–DCE adsorbuje się na powierzchni niklu atomem węgla i drugim atomem chloru. Dzięki temu drugi atom chloru odrywa się od cząsteczki, a w konsekwencji powstaje eten i chlorowodór.

Dla katalizatorów Ni(C)/C i Ni(A)/C obserwowano w pierwszym etapie reakcji najwyższą selektywność do C_2H_4. Stopniowe jej obniżanie w dalszym przebiegu reakcji jest dowodem istotnych zmian zachodzących na ich powierzchni związanych z nawęglaniem niklu. Powstający eten był źródłem węgla wnikającego w głąb niklu i powstawania Ni_3C. Powstała faza węglikowa była mniej aktywna w kierunku tworzenia się C_2H_4. Z tego wniosek, że nawęglona powierzchnia niklu wykazywała większą selektywność do produktów dehydrochlorowania (usuwania HCl), głównie do chloroetenu, o czym świadczą wyniki z tabeli 23, rys. 84 i rys. 87. To sugeruje, że eliminacja drugiego atomu chloru trudniej zachodzi na wysoce nawęglonej powierzchni niklu. W konsekwencji duża ilość węgla osadzonego lub/i inkorporowanego modyfikuje powierzchnię katalizatora na tyle, że nie jest ona już zdolna do przeprowadzenia 1,2–dichloroetanu w formę αβ–zaadsorbowaną. Usunięcie chloru z 1,2–DCE na tak zmodyfikowanych centrach aktywnych wiązało się z readsorpcją form nie w pełni odchlorowanych. Na tej podstawie można zaproponować następujący mechanizm powstawania chlorku winylu:



Rys. 89. Mechanizm powstawania chlorku winylu podczas reakcji usuwania chloru z 1,2–DCE.

Ponieważ wzrost selektywności do chlorku winylu był ściśle związany z powstawaniem fazy węglikowej, adsorpcja cząsteczki substratu na powierzchni niklu odbywała się poprzez atomy wodoru i chloru przy sąsiednich atomach węgla. Badania struktury elektronowej węglików metali przejściowych wskazują, że wiązanie metal – węgiel ma charakter spolaryzowany, z tym, że węgiel posiada cząstkowy ładunek ujemny, a nikiel cząstkowy ładunek dodatni [204]. Taka polaryzacja powierzchni umożliwia przebieg procesu dehydrochlorowania zgodny ze znanym z chemii organicznej mechanizmem eliminacji E2 (reakcja kwasowo–zasadowa).

5.7.5. Badania XRD katalizatorów po reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu i dichlorodifluorometanu

W tabeli 25 zamieszczono wyniki badań XRD katalizatorów po reakcji z 1,2–dichloroetanem i dichlorodifluorometanem. Rozmiary cząstek metalu w większości badanych obiektów nie ulegały znaczącym zmianom w wyniku hydroodchlorowania (porównanie z tabelą 22), co miało zapewne wpływ na dość stabilną aktywność i selektywność w czasie procesu.

Tabela 25. Charakterystyka katalizatorów po hydroodchlorowaniu 1,2–DCE i CFC–12.

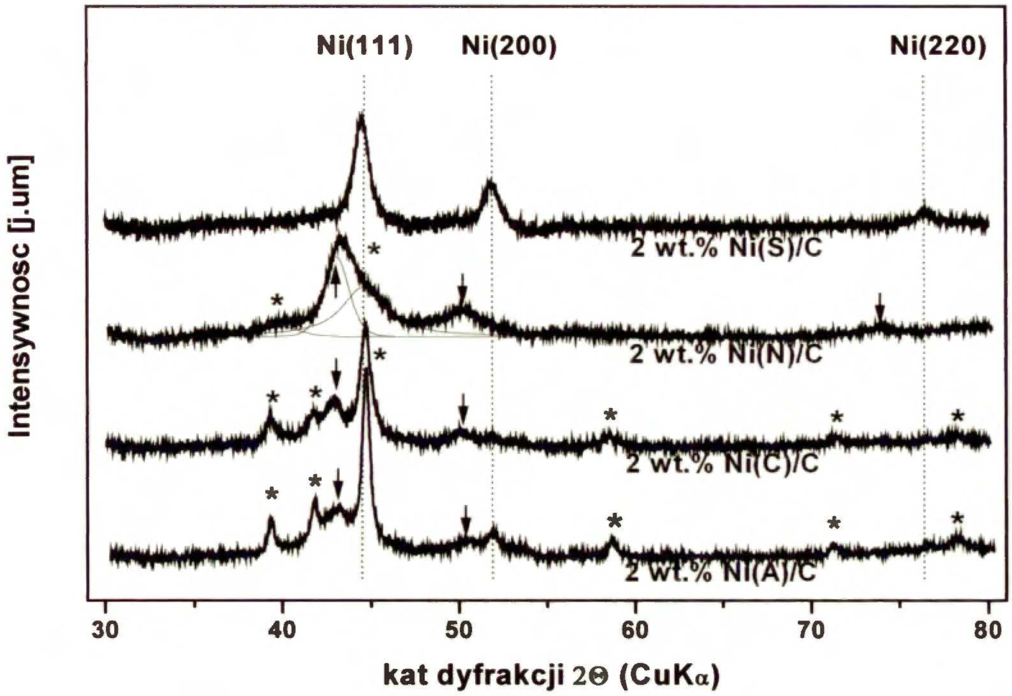
Katalizator	**Średnia wielkość cząstek Ni oszacowana metodą XRD [nm]**		
	po reakcji H_2/1,2–DCE 1:1	**po reakcji H_2/1,2–DCE 5:1**	**po reakcji CFC–12**
2 wt.% Ni(N)/C	3	3.5	4.5
2 wt.% Ni(C)/C	13	16.5 (14.5)[a]	14
2 wt.% Ni(A)/C	20 (16)[a]	–[b]	–[b]
2 wt.% Ni(S)/C	10	–[b]	–[b]

[a]Średnia wielkość cząstek Ni oszacowana z refleksu 200.
[b]Nie badano.

Na zachowanie czterech katalizatorów niklowych miało natomiast niebagatelny wpływ nawęglanie się powierzchni katalizatora. Badania XRD katalizatorów po reakcji wykazały obecność dwóch typów faz węglikowych: fazy fcc NiC_x ($x \leq 0.1$) i fazy hcp Ni_3C. Istniejąca literatura wskazuje, że obecność fazy Ni_3C obserwowano dla próbek niklowych wystawionych na działanie czynników nawęglających jak metan, czy eten, etyn i inne węglowodory nienasycone [198, 199]. Dlatego sądzono, że w przypadku reakcji z 1,2–DCE, czynnikiem nawęglającym był, powstający z największą wydajnością, eten.

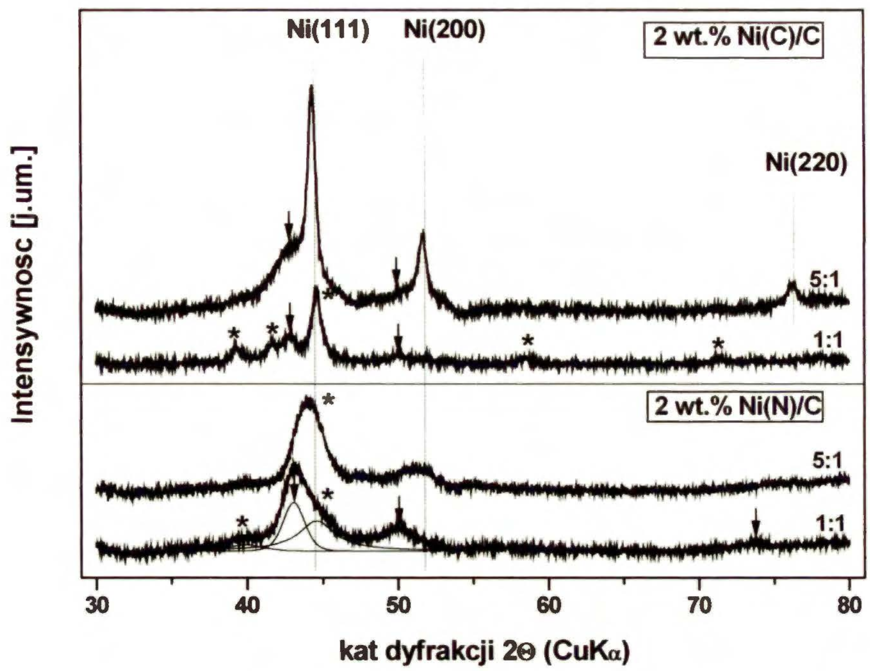
Po reakcji z 1,2–dichloroetanem katalizator o relatywnie małej wielkości cząstek niklu (Ni(N)/C) zawierał głównie fazę fcc NiC_x, podczas gdy Ni(C)/C i Ni(A)/C, posiadające większe krystality niklu, wykazywały dużo więcej Ni_3C (rys. 90, 91). Większe nawęglenie katalizatorów o większych krystalitach Ni posiadających z dużym prawdopodobieństwem większy udział atomów płaszczyznowych można skorelować z rezultatami Nagano i innych [200]. W pracy [200] podczas rozkładu etenu na Ni (111), zauważono, że węgliki niklu tworzyły się głównie na płaskich powierzchniach (tarasowych), z bardzo niską koncentracją węgla na atomach krawędziowych lub narożach.

Ko i Madix [201] zauważyli, że nawęglona w wyniku krakingu etenu powierzchnia Ni (100) traciła zdolność tak silnej adsorpcji wodoru jaką cechowała się czysta powierzchnia niklu. Osadzanie węgla na Ni (100) redukowało energię wiązania H_2 ponad dwukrotnie i, tym samym, drastycznie zmniejszało prawdopodobieństwo adsorpcji wodoru. Ten fakt i inne cechy nawęglonej powierzchni sugerują, że chemiczne własności węglików niklu są bardziej podobne do własności miedzi niż czystego niklu. Wiadomo bowiem, że katalizatory miedziowe wykazują bardzo wysoką selektywność do etenu w reakcji z 1,2–DCE, ale ich aktywność jest kilka rzędów wielkości mniejsza niż palladu, czy platyny [45, 163]. Nawęglony nikiel, wykazujący bardzo wysoką selektywność do etenu, zachowuje się więc podobnie do miedzi, a jednocześnie jego aktywność jest znacznie większa. Nawęglone atomy Ni miały zdolność rozrywania wiązania C–Cl w 1,2–DCE, ale w tym samym czasie nie dostarczały wystarczającej ilości zdysocjowanego wodoru. Dzięki temu eten ulegał desorpcji zanim mógł być uwodorniony do etanu. Inkorporacja węgla w nikiel zmniejsza siłę wiązania z chlorem i w konsekwencji w temperaturze 230°C adsorbowane na powierzchni połączenia zawierające chlor były łatwo uwodorniane, czego dowodem jest brak zmian w intensywności m/z 36 (HCl) podczas TPU zużytych katalizatorów (rozdział 5.7.7).



Rys. 90. Profile dyfrakcyjne dla serii katalizatorów niklowych po reakcji z 1,2–DCE, gdzie: (↑)NiC_x, (*)Ni_3C.

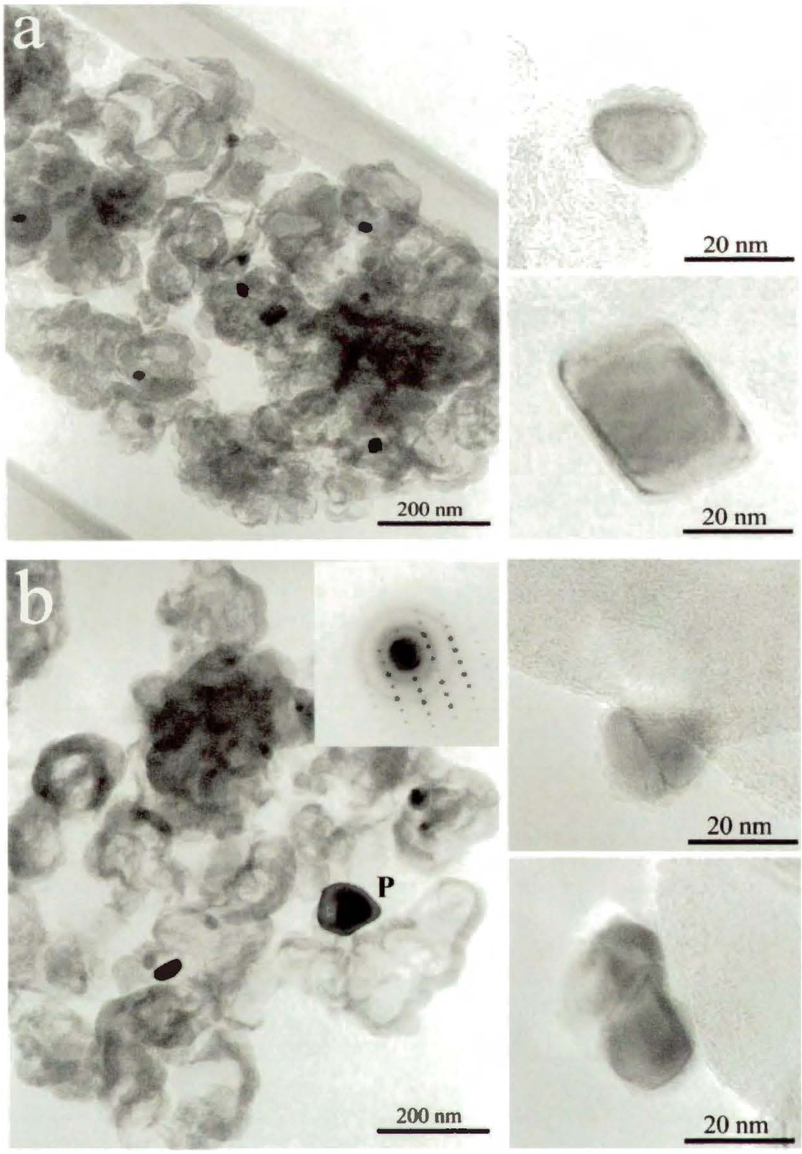
Z badań XRD wynika, że dla katalizatorów po reakcji ze stosunkiem H_2:1,2–DCE=5:1 nie stwierdzono tworzenia się metastabilnej fazy Ni_3C. Obecność większych ilości wodoru skutecznie eliminowała wszelkie przeszkody steryczne, które mogłyby utrudniać adsorpcję węgla α i β z 1,2–DCE z równoległą dysocjacją dwóch wiązań C–Cl. Porównanie wyników katalitycznych dla stosunków H_2 do 1,2–DCE 1:1 i 5:1 i wyników XRD dla katalizatorów po reakcji wykazało związek między obecnością fazy Ni_3C, a selektywnością do chlorku winylu. Okazało się, że katalizator Ni(C)/C wykazujący największą selektywność do C_2H_3Cl posiadał po hydroodchlorowaniu 1,2–DCE tylko metastabilną fazę węglikową hcp.



Rys. 91. Profile dyfrakcyjne dla katalizatorów Ni(C)/C i Ni(N)/C po reakcji z 1,2–DCE, przy stosunkach przepływów H_2:1,2–DCE = 1:1 i 5:1, (♠) fcc NiC_x, (*)Ni_3C.

5.7.6. Badania za pomocą mikroskopu elektronowego (katalizator preparowany z chlorku)

Badania dwóch próbek katalizatora 2%Ni (C)/C po 3 h redukcji w temperaturze 400°C i po 180 h reakcji, za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego wykonano w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN pod kierunkiem doc. dr hab. Leszka Kępińskiego. Potwierdziły one przemiany fazowe zachodzące podczas reakcji hydroodchlorowania 1,2–DCE. Na rys. 92a znajduje się zdjęcie katalizatora po redukcji, zaś na rys. 92b katalizatora po długim eksperymencie kinetycznym. Na ich podstawie oszacowano wielkość cząstek niklu (tabela 24) oraz stwierdzono, że po długotrwałym eksperymencie cały nikiel przeszedł w fazę węglikową Ni_3C.

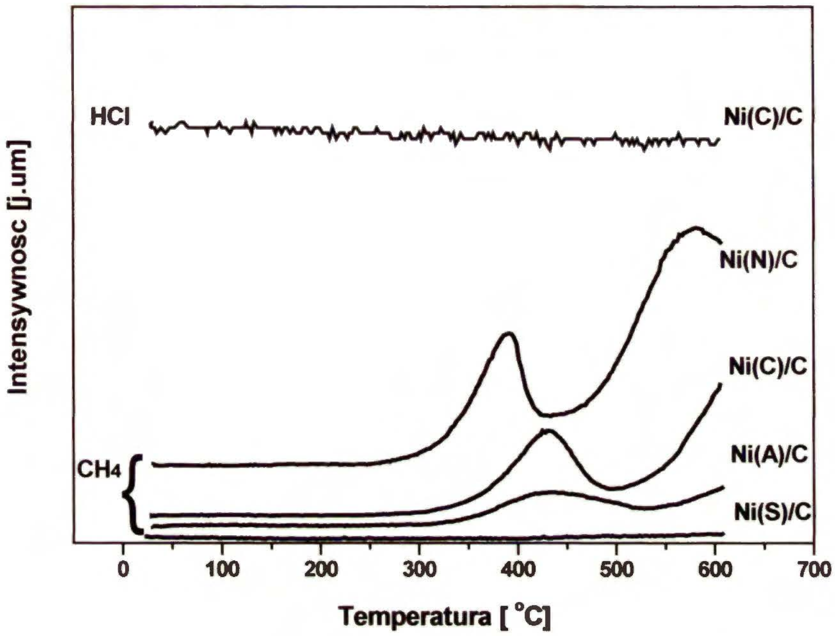


Rys. 92 a,b. Zdjęcia katalizatora Ni(C)/C po redukcji 3 h w 400°C (a) i po 180 h reakcji katalitycznej z 1,2–DCE (b).

5.7.7. TPU katalizatorów po reakcji z 1,2–DCE

Katalizatory po hydroodchlorowaniu 1,2–dichloroetanu poddano badaniom TPU z użyciem spektrometru masowego jako detektora. Podczas każdego eksperymentu monitorowano dwanaście wielkości m/z, ale najistotniejsze okazały się zmiany m/z15 i m/z 16 odpowiadające ewolucji CH_4. Usuwanie węgla z powierzchni katalizatorów zachodziło w różnych temperaturach dla próbek preparowanych z różnych prekursorów. Z wykresu 93 wynika, że w najniższej temperaturze usuwany był węgiel z powierzchni katalizatora Ni(N)/C. Te różnice miały związek z różnicami w uwodornieniu węgla

z roztworu NiC_x (przewaga w katalizatorze Ni(N)/C) i heksagonalnej fazy Ni_3C obecnej w przewadze w katalizatorach Ni(A)/C i Ni(C)/C.



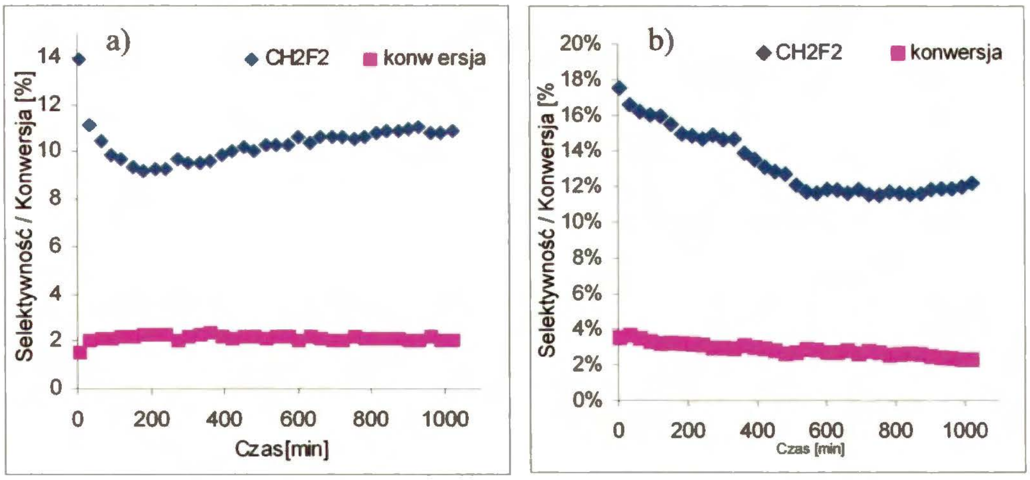
Rys. 93. Zmiana intensywności m/z 16–CH_4 w czasie badań temperaturowo–programowanego uwodornienia katalizatorów niklowych po reakcji.

5.7.8. Reakcja hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu

Najaktywniejsze w reakcji z 1,2–DCE katalizatory 2%Ni(N)/C i 2%Ni(C)/C zostały użyte w reakcji hydroodchlorowania freonu CFC–12. Reakcję prowadzono w obszarze 210–230°C przy stosunku freonu do wodoru 1:10, a naważki katalizatorów użytych do reakcji wynosiły odpowiednio 0.15 g dla 2%Ni(N)/C oraz 0.196 g dla 2%Ni(C)/C.

Wyniki katalitycznej transformacji CCl_2F_2 na katalizatorach Ni(N)/C i Ni(C)/C były zgodne z rezultatami jakie uzyskał Morato i inni [202]. Podczas eksperymentów powstawały olbrzymie ilości produktów C_2. Dane dotyczące obu eksperymentów umieszczono w tabeli 26. Katalizator preparowany z azotanu okazał się aktywniejszy w przeliczeniu na gram niklu.

Z rysunku 94 wynika, że obydwa katalizatory cechowały się niewielką dezaktywacją w czasie, ale selektywność do pożądanego produktu stabilizowała się na poziomie kilkunastu procent.



Rys. 94. a) Zmiany selektywności i konwersji dla 2%Ni(N)/C.
b) Zmiany selektywności i konwersji dla 2%Ni(C)/C.

Tabela 26. Wyniki reakcji hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu na katalizatorach 2%wag. Ni/C: całkowita szybkość reakcji, selektywność i energia aktywacji gdy stosunek H_2 do CFC–12 = 10:1.

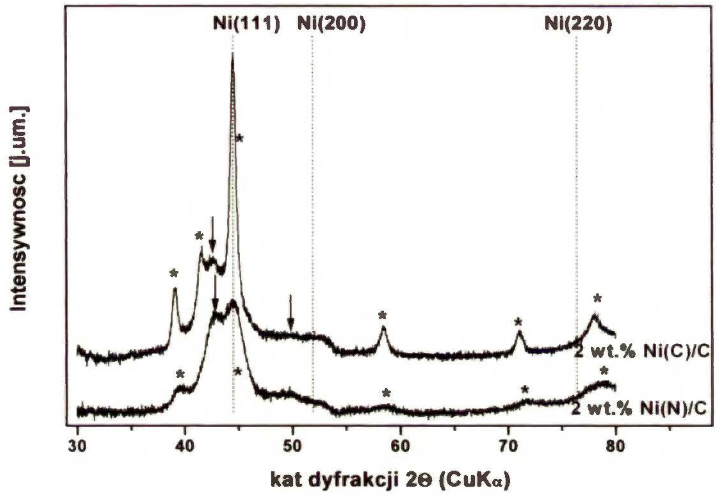
Katalizator Temperatura reakcji [°C]	**Szybkość reakcji μmol/s·g$_{Ni}$ [TOF, s^{-1}]^a**	**Selektywność do głównych produktów [%]**						**Energia aktywacji [kJ/mol]**
		CH_4	**CHF_3**	**CH_2F_2**	**CH_3F**	**C_2H_6**	**$C_2H_4F_2$**	
Ni(N)/C								
210	12.50 (0.010)	24	12	15	12	3	30.5	53.9±2.0
220	16.91 (0.013)	23	10	13	13	3	34.0	
230	21.33 (0.017)	22	8	12	13	2.5	35.5	
Ni(C)/C								
210	8.25 (0.014)	29.5	13	14	12.5	2.5	23	59.9±2.5
220	10.51 (0.018)	29	11.5	12.5	13	2.5	25	
230	14.74 (0.026)	27.5	10	11	14	2.0	27.5	

[a] TOF obliczony w oparciu o dane z tabeli 22.

Wyniki XRD katalizatorów po reakcji z CFC–12 wykazały, że wielkość krystalitów w obu przypadkach była porównywalna (tabela 22). Takie zachowanie obu układów było podobne do zachowania Pd w hydroodchlorowaniu CCl_2F_2 [64]. Nikiel wykazywał umiarkowaną czułość strukturalną, bowiem słabiej zdyspergowany Ni(C) był bardziej aktywny w reakcji z CFC–12.

Bardzo interesującym zagadnieniem było także sprawdzenie, czy CCl_2F_2 jest lepszym czynnikiem nawęglającym niż eten. Z wcześniejszych danych [24,97,98,105] wiadomo, że podczas hydroodchlorowania dichlorodifluorometanu na katalizatorach palladowych, z dużą łatwością tworzy się roztwór $PdC_{0.13}$. Z profili dyfrakcyjnych dla Ni(N)/C i Ni(C)/C po reakcji z CFC–12 (rys. 95) wynika, że analogiczna transformacja jest możliwa również w przypadku katalizatorów niklowych. Dla katalizatora preparowanego z chlorku obserwowana była praktycznie całkowita transformacja Ni w Ni_3C, czyli w dużo większym

stopniu niż to miało miejsce dla Ni(C)/C po reakcji z 1,2–DCE. Faza hcp (Ni_3C) była widoczna także dla katalizatora preparowanego z azotanu, podczas gdy po hydroodchlorowaniu 1,2–dichloroetanu zaobserwowano głównie fazę fcc NiC_x.



Rys. 95. Profile dyfrakcyjne dla katalizatorów Ni(C)/C i Ni(N)/C po reakcji z dichlorodifluorometanem, (↑) fcc NiC_x, (∗)Ni_3C.

Podsumowując:

- katalizatory 2%Ni/C preparowane z różnych soli niklu wykazują generalnie wysoką selektywność do etenu podczas reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu, przy czym największą selektywność do etenu uzyskano dla katalizatora charakteryzującego się największą dyspersją niklu (2%Ni(N)/C) i dla katalizatora preparowanego z siarczanu;
- testowane w hydroodchlorowaniu CFC–12 katalizatory Ni(N)/C i Ni(C)/C wykazują stabilną konwersję w czasie reakcji, ale selektywność do CH_2F_2 (pożądanego produktu) nie przekracza 15%;
- w trakcie reakcji katalitycznej, węgiel pochodzący ze związku organicznego wnika w głąb fazy niklowej, co w rezultacie prowadzi do utworzenia fazy fcc NiC_x i/lub fazy hcp Ni_3C (faza węglikowa);
- przejście fazy fcc w fazę hcp niekorzystnie wpływa na selektywność do etenu w hydroodchlorowniu 1,2–DCE;
- nawęglanie się powierzchni katalizatora podczas reakcji z 1,2–dichloroetanem powoduje obniżenie jego aktywności, a jednocześnie ma korzystny wpływ na wzrost selektywności do chlorku winylu.

6. Podsumowanie pracy i wnioski końcowe

Myślą przewodnią niniejszej pracy doktorskiej było zbadanie wpływu domieszkowania katalizatorów palladowych na przebieg hydroodchlorowania związków halogenoorganicznych. Rozważań tych nie sposób jednak podsumować bez skomentowania zachowania monometalicznych katalizatorów Pd w badanej reakcji. W hydroodchlorowaniu 1,2–dichloroetanu testowano ogółem osiem katalizatorów palladowych osadzonych na różnych nośnikach, preparowanych różnymi metodami z różnych soli. Reakcje prowadzono w zakresie temperatur 160–300°C, a wyniki tych pomiarów znajdują się w podrozdziałach dotyczących odpowiednich serii katalizatorów. Porównania katalizatorów palladowych dokonano dla temperatury 230°C – wspólnej dla większości eksperymentów. W tabeli 27 zestawiono wartości selektywności dla głównych produktów reakcji.

Tabela 27. Katalizatory palladowe w hydroodchlorowaniu 1,2–DCE.

Katalizator	Selektywność do głównych produktów [%]			
	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_5Cl
1%Pd/γ–Al_2O_3 z serii Pd–Pt	0.93	–	88.9	1.5
1%Pd/SiO_2(Serva) z serii Pd–Co	0.90	0.3	90.8	8.0
2%Pd/SiO_2(Serva) z serii Pd–Cu	0.90	0.01	92.9	5.8
2%Pd/SiO_2(Serva) z serii Pd–Au	0.70	0.25	90.8	8.1
5%Pd/SiO_2(Davison)	0.50	0.10	90.9	8.4
2%Pd/$C_{Sibunit}$ z serii Pd–Ni	0.10	1.60	75.6	22.5
2%Pd/$C_{Sibunit}$ z seriiPd–Cu i Pd–Ni	0.20	0.20	69.9	29.7

Ogólnie przyjmuje się, że w reakcji hydroodchlorowania na katalizatorach Pd/nośnik fazą aktywną jest faza metaliczna [37,38,42,84,90]. Okazuje się jednak, że uzyskane wyniki katalityczne zależą od użytego nośnika. Wnioski te znalazły potwierdzenie w danych literaturowych [88,91–101,205], z których wyraźnie wynika, że różnice w aktywności i selektywności układów o zbliżonej lub takiej samej zawartości metalu mogą wynikać z odmiennych własności zastosowanych nośników, z różnic w ich strukturze, różnej powierzchni właściwej, porowatości, czy obecności różnych grup funkcyjnych na ich powierzchni. W konsekwencji różnice te mają decydujący wpływ na dyspersję i stabilność metalu na powierzchni nośnika podczas reakcji.

Wysoka selektywność katalizatorów palladowych do etanu (~90%) była potwierdzeniem znanych z literatury silnych własności uwodorniających tego metalu. Wyjątkiem od tej reguły są wyniki uzyskane dla dwóch katalizatorów osadzonych na nośniku węglowym. Dla 2%Pd/C, niezależnie od rodzaju prekursora użytego do preparatyki (chlorkowego, azotanowego), układy te wykazywały najwyższą (ponad 20%) selektywność do produktu niepełnego hydroodchlorowania – C_2H_5Cl, kosztem obniżenia selektywności do etanu. Fakt ten może wynikać ze specyficznych własności samego węgla aktywnego $C_{Sibunit}$. Bowiem, jak zaznaczono w dyskusji, nośnik węglowy może oddziaływać z palladem już na etapie redukcji katalizatora, czego konsekwencją jest obniżenie własności chemisorpcyjnych metalu (zaniżenie wartości dyspersji). Efekt ten prawdopodobnie nie jest obecny w przypadku innych nośników, a może wpływać na własności katalityczne. Dodatkowo, ze względu na stosunkowo niewielki udział mikroporów w strukturze Sibunitu, hydroodchlorowanie 1,2–DCE może zakończyć się na etapie chloroetanu. Natomiast w innych układach nośnikowych reakcja w mikroporach może prowadzić do pełnego usunięcia chloru.

Ponieważ monometaliczne katalizatory palladowe nie dawały z zadowalającą wydajnością pożądanego w tej reakcji etenu, zabiegiem niezbędnym do uzyskania satysfakcjonujących wyników okazało się modyfikowanie własności palladu poprzez wprowadzenie drugiego metalu.

Katalizatory palladowe testowane w hydroodchlorowaniu związków organicznych modyfikowano metalami grupy 9(VIIIB)–Co, 10(VIIIB)–Ni i Pt, 11 (IB)–Au i Cu oraz 14(IVA)–Si. Domieszkowanie palladu innym metalem w każdym przypadku wpływało na zmianę aktywności i/lub selektywności układu. W tabeli 28 zawarto zestawienie wpływu modyfikatora na przebieg hydroodchlorowania związków organicznych. Większą aktywność w tych reakcjach w stosunku do monometalicznego katalizatora Pd uzyskano dla stopów Pd–Au, Pd–Pt i Pd–Ni(N), pozostałe domieszki wpływały na jej obniżenie. W hydroodchlorowaniu 1,2–dichloroetanu najlepsze rezultaty uzyskano dla układów Pd–Cu osadzonych na nośniku $C_{Sibunit}$ i SiO_2. Maksimum selektywności do C_2H_4 w obu przypadkach przypadało dla katalizatora o składzie atomowym fazy metalicznej Pd10Cu90.

Katalityczne zachowanie układów stopowych było determinowane składem ich powierzchni. Skład powierzchniowy stopu mógł wynikać z różnic energii powierzchniowej pomiędzy metalami tworzącymi stop (interpretacja oparta na teorii segregacji w stopach [164,165]).

W przypadku badanych metali wartość energii powierzchniowej rośnie w następującej kolejności [164]:

$$Au<Cu<\mathbf{Pd}<Ni<Co=Pt$$

Ponieważ zgodnie ze wspomnianą teorią segregacji powierzchniowej w układach stopowych [164,165] na powierzchni powinna być przewaga metalu posiadającego mniejszą energię powierzchniową, w przypadku stopów Pd–Cu mamy do czynienia z segregacją miedzi do powierzchni, a w konsekwencji wysoką selektywnością tych układów do etenu. Na tej samej podstawie powierzchnia redukowanego w 400°C stopu Pd–Ni ulega wzbogaceniu w pallad. Dodatkowo w przypadku wyżej wymienionych układów obserwowano zmiany selektywności do pożądanego produktu (stopniowy wzrost selektywności do C_2H_4 dla bogatych w miedź Pd–Cu oraz stopniowe jej obniżanie dla układów Pd–Ni). Ze względu na zależność segregacji od temperatury zjawisko to może wynikać z dodatkowego wzbogacania powierzchni, odpowiednio w miedź lub pallad, towarzyszącego trwającej około 20 godzin reakcji hydroodchlorowania 1,2–DCE w temperaturze 230°C. Zgodnie z tymi samymi założeniami, stopy Pd–Au powinny wykazywać wysoką selektywność do pożądanego produktu. Brak zgodności z założeniami teoretycznymi wynika głównie z niehomogeniczności badanych katalizatorów. W tym przypadku własności katalityczne układów bimetalicznych były determinowane obecnością palladu, który nie był dobrze wymieszany ze złotem. Na podstawie teorii segregacji w stopach nie można wytłumaczyć wysokiej selektywności do etenu bogatych w kobalt katalizatorów Pd–Co. Prawdopodobnym wydaje się fakt, że o zachowaniu tych układów w reakcji 1,2–DCE decyduje niepełna homogeniczność badanych stopów, a także większe powinowactwo do chloru kobaltu niż palladu, co w konsekwencji wpływa na wysoką selektywność tych układów do produktów posiadających podwójne wiązanie C=C. Powinowactwo miedzi do chloru, przy jednoczesnym zjawisku segregacji tego metalu do powierzchni spowodowało, że serie katalizatorów 2%Pd–Cu/SiO_2 i 2%Pd–Cu/$C_{Sibunit}$ wykazały najkorzystniejsze własności w reakcji 1,2–dichloroetanu. Podobnie można interpretować także wpływ krzemu na zachowanie katalizatora Pd/SiO_2 poddanego wysokotemperaturowej redukcji.

W związku z tym dobierając rodzaj metalu – modyfikatora dla palladu stosowanego w hydroodchlorowaniu związków organicznych należy pamiętać o zjawisku segregacji do powierzchni metalu o mniejszej energii powierzchniowej oraz o predyspozycjach danych metali do tworzenia wiązań metal – chlor.

Tabela 28. Wpływ domieszkowania na przebieg hydroodchlorowania związków organicznych.

<table>
<tr><th>Domieszka</th><th>Wpływ na aktywność (maksimum)</th><th>Wpływ na selektywność do C_2H_4</th><th>Wpływ na selektywność do C_2H_3Cl</th><th>Stabilność</th><th colspan="2">Uwagi ogólne</th></tr>
<tr><td>Si</td><td>↓</td><td>↑
max.70%, 300°C</td><td>–</td><td>układ niestabilny, postępująca dezaktywacja w czasie</td><td colspan="2">domieszkowanie krzemem zapobiegało nawęgleniu katalizatora podczas reakcji, zjawisko segregacji krzemu do powierzchni pod wpływem chloru powstającego podczas hydroodchlorowania przyczyną stopniowej dezaktywacji</td></tr>
<tr><td>Au</td><td>↑
max.Pd50Au50</td><td>↑
max Au100 (70%)
Pd27Au75 (1.8%)</td><td>Au100 (27%)</td><td>niewielka dezaktywacja w czasie</td><td colspan="2">układy niehomogeniczne, obecność głównie palladu na powierzchni wpływała na wysoką selektywność do C_2H_6 i C_2H_5Cl, wyjątek to Au100</td></tr>
<tr><td>Pt</td><td>↑
maxPd50Pt50</td><td>–</td><td>–</td><td>układy stopowe stabilne, najmniej stabilny katalizator Pd100, dla Pt100 obserwowany wzrost aktywności w czasie,</td><td colspan="2" rowspan="2">układy homogeniczne, wysoko rozdyspergowane na powierzchni, dodając platynę można sterować selektywnością do produktów niepełnego hydroodchlorowania (C_2H_5Cl–1,2–DCE i CH_2F_2–CFC–12) oraz korzystnie wpływać na aktywność układów</td></tr>
<tr><td>Pt (CCl_2F_2)</td><td>↑
maxPd90Pt10</td><td>↑
max. Pd90Pt10, Pd80Pt20</td><td>–</td><td>niewielka dezaktywacja układów stopowych, stabilizacja po 6–10 h reakcji</td></tr>
<tr><td>Co</td><td>↓</td><td>↑
max.Pd17Co83 (55.7%)</td><td>Co100 (42%)</td><td>wysoka stabilność układów stopowych</td><td colspan="2">słabe wymieszanie fazy metalicznej oraz prawdopodobnie zjawisko segregacji Co do powierzchni pod wpływem powstającego chloru przyczyną wzrostu selektywności do etenu</td></tr>
<tr><td>Cu (seria Pd–Cu/SiO_2)</td><td>↓</td><td>↑
max. Pd10Cu90(~90%)
Cu100 (~92%)</td><td>Cu100 (6%)
Pd10Cu90 (3%)</td><td>bardzo wysoka stabilność układów</td><td>układy dobrze zestopowane</td><td rowspan="2">obserwowany stały wzrost selektywności do etenu spowodowany prawdopodobnie zjawiskiem segregacji miedzi do powierzchni pod wpływem powstającego chloru</td></tr>
<tr><td>Cu (seria Pd–Cu/C)</td><td>↓</td><td>↑
max. Pd10Cu90 (>97%)</td><td>Cu100 (22%)
Pd10Cu90 (0.2%)</td><td>bardzo wysoka stabilność układów</td><td>układy dobrze zestopowane</td></tr>
<tr><td>Ni (N)</td><td>↑
maxPd25Ni75</td><td>↑
max. Ni100 (97%)
Pd5Ni95 (~79%)</td><td>Ni100 (0.6%)
układy stopowe – śladowe ilości (~0.1%)</td><td>bardzo wysoka stabilność układów</td><td colspan="2" rowspan="2">słaba mieszalność obu faz metalicznych, głównie dla układów bogatych w pallad (Pd25Ni75), stopniowe obniżanie się selektywności do etylenu związane prawdopodobnie z segregacją palladu do powierzchni pod wpływem chloru, w czasie reakcji następuje wnikanie węgla w głąb fazy metalicznej i powstawanie PdC_x i metastabilnych faz Ni_3C i NiC_x (układy niklowe i układy z najmniejszą zawartością Pd)</td></tr>
<tr><td>Ni(C)</td><td>↓</td><td>↑
max Ni100 (84%)
Pd2.5Ni97.5 (78%)</td><td>Ni100 (12%),
układy stopowe – śladowe ilości (~0.1%)</td><td>bardzo wysoka stabilność układów</td></tr>
</table>

Atrakcyjną alternatywą dla modyfikowanych katalizatorów palladowych okazały się układy niklowe. Katalizatory 2%Ni/C preparowane z różnych soli wykazywały generalnie wyższą selektywność do etylenu podczas reakcji hydroodchlorowania 1,2–dichloroetanu niż układy stopowe. Katalizatory Ni(N)/C i Ni(C)/C testowane w hydroodchlorowaniu CFC–12 wykazały stabilną konwersję w czasie reakcji, ale selektywność do CH_2F_2 (pożądanego produktu) nie przekraczała 15%. W trakcie reakcji katalitycznej, węgiel pochodzący ze związku organicznego wnikał w głąb niklu, co w rezultacie prowadziło do utworzenia fazy fcc NiC_x i/lub fazy hcp Ni_3C (faza węglikowa). Przejście fazy fcc w fazę hcp niekorzystnie wpływało na selektywność do etylenu w hydroodchlorowniu 1,2–DCE. Nawęglanie się powierzchni katalizatora podczas reakcji z 1,2–dichloroetanem powodowało obniżenie jego aktywności, a jednocześnie miało korzystny wpływ na wzrost selektywności do chlorku winylu.

Reasumując:

- domieszkowanie palladu metalami grupy 9(VIIIB)–Co, 10(VIIIB)–Ni i Pt, 11(IB)–Au i Cu oraz 14(IVA)–Si miało wpływ na selektywność i/lub aktywność badanych układów
- spośród układów bimetalicznych najwyższą selektywność do etenu (pożądanego produktu) uzyskano dla katalizatorów domieszkowanych miedzią
- wysoka selektywność do C_2H_4 bogatych w miedź katalizatorów stopowych wynikała ze zjawiska segregacji tego metalu do powierzchni oraz wysokiego powinowactwa do chloru
- najwyższą (~100%) selektywność do etylenu uzyskano dla katalizatorów niklowych preparowanych z azotanu i siarczanu
- dla układów niklowych zaobserwowano tworzenie się metastabilnych faz fcc NiC_x i/lub hcp Ni_3C co miało wpływ na selektywność do głównych produktów reakcji 1,2–DCE
- użycie katalizatorów niklowych w reakcji CCl_2F_2 dało zdecydowanie gorsze rezultaty w porównaniu z katalizatorami palladowymi i modyfikowanymi katalizatorami palladowymi stosowanymi w tej reakcji
- dodanie niewielkich ilości platyny do 1%Pd/Al_2O_3 wpływało na zwiększenie aktywności katalizatorów zarówno w reakcji hydroodchlorowania CCl_2F_2 jak

i $C_2H_4Cl_2$, dodatkowo dla reakcji freonu miało korzystny wpływ na selektywność do pożądanego produktu reakcji

- uzyskane wyniki mogą służyć jako podstawa dla przygotowania aktywnych, stabilnych i selektywnych katalizatorów służących do usuwania chloru ze związków organicznych.

7. Cytowana literatura

1. Krebs Ch.J., *Ekologia*, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 1997.
2. Lovelock J.E., *Nature*, **230**, 379, 1971.
3. Molina M.J., Rowland F.S., *Nature* **249**, 810, 1974.
4. Brune W., *Nature*, **379**, 486, 1996.
5. Armor J.N., *Appl. Catal. B*, **1**, 221, 1992.
6. Holden C., *Science*, **255**, 486, 1996.
7. Kalnes T.N., James R.B., *Environ. Prog.*, **7**, 185, 1988.
8. Coute N., Ortego J.D., Richardson J.T., Twigg, M.V., *Appl. Catal. B*, **19**, 175, 1998.
9. Rossi M., Rubini C., Pasquale A., Cavalli L., J.Patent 2002191975, 2002.
10. Zhang Z., US Patent 5962366, 1999.
11. Weber K., Schoedel R., Birke P., Haertwig W., Sattelmayer W., Vogel G., Schumann R., E Patent 4426391, 1995.
12. Cisneros M., Holbrook M., Ito L., E. Patent 0677501, 1995.
13. Lee Kung Hsing, Patent WO9532169, 1995.
14. Ito L.N., Jones M., Bare S., US Patent 5637548, 1997.
15. Shefir F., US Patent 5426252, 1995.
16. Weber K., Schoedel R., Birke P., Geyer R., Neumann U., Haertwig W., Vogel G., Sattelmayer W., Schumann R., Hoppe, A., US Patent 5811628, 1998
17. Grzybowska- Świerkosz B., *Elementy Katalizy Heterogenicznej*, PWN W-wa 1993.
18. Bond G.C., Allison E.G., *Catal. Rev.*, **7**, 233, 1973.
19. Sachtler W.M.H., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **14**, 193, 1976.
20. Ponec V., *ibid.*, **11**, 41, 1975.
21. Ponec V., *Adv. Catal.*, **32**, 149, 1983.
22. Sachtler W.M.H., van Santen R.A., *Adv. Catal.*, **26**, 69, 1977.
23. Palazow A., Bonev Ch., Kadinov G., Shopov D., Lietz G., Völter J., *J. Catal.*, **71**, 1, 1981.
24. Bonarowska M., Pielaszek J., Semikolenov V.A., Karpiński Z., *J. Catal.*, **209**, 528, 2002.
25. Bonarowska M., Malinowski A., Juszczyk,W.,. Karpiński Z., *Appl. Catal. B*, **30**, 187, 2001.
26. Bonarowska M., Burda B., Juszczyk W., Pielaszek J., Kowalczyk Z., Karpiński Z., *Appl. Catal. B*, **35**, 13, 2001.
27. Heinrichs B., Schoebrechts J.P., Pirard J.P. *J.Catal.*, **200**, 309, 2001.
28. Heinrichs B., Delhez P., Schoebrechts J.P., Pirard J.P., *J. Catal.*, **172**, 322, 1997.
29. Heinrichs B., Schoebrechts J.P., Pirard J.P., *J. Catal.*, **200**, 309, 2001.
30. Dz. Ust. Nr 160 z 29 grudnia 1997 poz.1088
31. Programme for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing, HFC_32 Toxicology Summary, 1995
32. Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study (http://www.afeas.org/production and sales.html)
33. Zakrzewski S.F., *Podstawy toksykologii środowiska.*, Wydawnictwo Naukowe PWN W-wa 1997
34. Seńczuk W., *Toksykologia*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL Warszawa 1999.
35. Kurnatowska A., *Ekologia. Jej związki z różnymi dziedzinami wiedzy.*, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa-Łódź 1997.
36. Sinclair J., *New Scientist* **125**, 27, 1990.
37. Fung S.C., Sinfelt J.H., *J.Catal.*, **103**, 220, 1987.
38. Imamoto T., Fleming (Ed.) Reduction, vol. 8, Pergamon Press, Oxford, 1991
39. Weissermel K., Arpe H.J., *Industrial Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1993.
40. Early K.O., Rhodes W.D., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L., *Appl. Catal. B*, **26**, 257, 2000.
41. Ito L.N., Harley D.A., Holbrook M.T., Smith D.D., Murchison C.B., Cisneros M.D., The Dow Chemical Company, Eur. Patent 0640 574 A1, 1994.
42. Salmeron M., Somorjai G.A., *J. Phys. Chem*,. **86**, 341, 1982.
43. Borovkov V.Y., Luebke D.R., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L., *J. Phys. Chem. B* **107**, 5568, 2003.
44. Rhodes W.D., Lazar K., Kovalchuk V.I., d'Itri J., *J. Catal.*, **211**, 173, 2002.
45. Vadlamannati L.S., Kovalchuk V.I., d'Itri J., *Catal.Lett.*, **58**, 173, 1999.
46. Vadlamannati L.S., Luebke D.R., Kovalchuk V.I., d'Itri J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 233, 2000.
47. Chang C.C., Reo C.M., Lund C.R.F., *Appl. Catal. B*, **20**, 309, 1999.
48. Bozzelli J.F., Chen Y.M., *Chem. Eng. Commun.*, **115**, 1, 1992.
49. Anju Y., Mochida I., Yamamoto H., Kato A., Seiyama T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2319, 1972.
50. Kosmodel L.L., Gates J.A., *Surf. Sci.*, **111**, L747, 1981.
51. Koel B.E., Bent B.E., Somorjai G.A., *Surf. Sci.*, **146**, 211, 1984.

52. Choi Y.H., Lee, W.Y., *Catal. Lett.*, **67**, 155, 2000.
53. Smith D.D., Holbrook M.T., Harley A.D., Ito L.N., The Dow Chemical Company, US Patent 5 430 214, 1995.
54. Luebke D.R., Vadlamannati L.S., Kovalchuk V.I., d'Itri J., *Appl. Catal. B*, **35**, 211, 2002.
55. Lázár K., Rhodes W.D., Borbáth I., Hegedüs M., Mafgitfalvi J.L., *Hyperfine Interfact.*, **139/140**, 87, 2002.
56. Arsenault S., Gonzalez R.D., ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints, **47**, 371, 2002.
57. Lambert S., Heinrichs B., Brasseur A., Rulmont A., Pirard J.P., *Appl. Catal. A General*, **270**, 201, 2004.
58. Zhu W., Zhang J., Kapteijn F., Makkee M., Moulijn J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **139**, 21, 2001.
59. Coq B., Ferrat G., Figueras F., *J. Catal.*, **101**, 434, 1986.
60. Coq B., Ferrat G., Figueras F., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**, 157, 1985.
61. Estelle J., Ruz J., Cesteros Y., Fernandez R., Salagre P., Medina F., Sueiras J.E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2811, 1996.
62. Aramendia M.A., Borau V., Garcia I.M., Jimenez C., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J., *J. Catal.*, **187**, 392, 1999.
63. Karpiński Z., Early K., d'Itri J.L., *J. Catal.*, **164**, 378, 1996.
64. Juszczyk W., Malinowski A., Karpiński Z., *Appl. Catal. A*, **166**, 311, 1998.
65. Bae J.W., Kim I.G., Lee J.S., Lee K.H., Jang E.J., *Appl. Catal. A*, **240**, 129, 2003.
66. Zhang Z.C., Beard B.C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130A**, 725, 2000.
67. Zhang Z.C., Beard B.C., *Appl. Catal. A*, **174**, 174, 1998.
68. Ribeiro F.H., Gerken C.A., Somorjai G.A., Kellner C.S., Coulson G.W., Manzer L.E., Abrams L., Catal. Lett. 45, 149, 1997.
69. Ribeiro F.H., Gerken C.A., Rupprechter G., Somorjai G.A., Kellner C.S., Coulson G.W., Manzer L.E., Abrams L., *J.Catal.*, **176**, 352, 1998.
70. Avdeev V.I., Kovalchuk V.I., Zhidomirov G.M., d'Itri J.L., *Surf. Sci.*, **583**, 46, 2005.
71. Paffett M.T., Gebhard S.C., Windham R.G., Koel B.E., *Surf. Sci.*, **223**, 449, 1989.
72. Tsai Y.L., Xu C., Koel B.C., *Surf. Sci.*, **385**, 37, 1997.
73. Tsai Y.L., Koel B.C., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2895, 1997.
74. Ohnishi R., Suzuki H., Wang W.L., Ichikawa M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 77, 429, 1993.
75. Ohnishi R., Suzuki H., Ichikawa M., *Chem. Lett.*, **841**, 1991.
76. Ueda W., Tomioka S., Morikawa Y., *Chem. Lett.*, **879**, 1990.
77. Walter W.K., Jones R.G., Waugh K.C., Bailey S., *Catal. Lett.*, **24**, 333,1994.
78. Sokolova N.A., Barkova A.P., Furman D.B., Borovkov V.Y., Kazansky V.B., *Kinet. Catal.*, **36**, 434, 1995.
79. Bloxham L.H., Haq S., Yugnet Y., Bertolini J.C., Raval R., *J.Catal.*, **227**, 33, 2004.
80. Takeuchi A., Kenichi T., Usamu T., Koshiro M., *J. Catal.*, **40**, 94, 1975.
81. Cisneros M.D., The Dow Chemical Company US Patent 5 430215, 1995.
82. Kovenkoglu S., Balko E.N., Hoke J.B., Farrauto R.J., Gramiccioni G.A., Engelhard Coporation, US Patent 5 196 617, 1993.
83. Roberts G.W., Frankel K.A., Spivey J.J, *Prep. ACS, Div. Petrol.Chem.*, **47**, 31, 2002.
84. Frankel K.A., Jang B.W.L, Roberts G.W., Spivey J.J., *Stud. Surf.Sci. Catal.*, **111**, 239, 1997.
85. Ohnishi R., Wang W. L., Ichikawa M., *Appl. Catal. A* ,**113**, 29, 1994.
86. Meyer R.J., Kim D.I., Allen D.A., Jo J.H., *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3627, 1999.
87. Wiersma A., van de Sandt E.J.A.X.,. den Hollander M.A, van Bekkum H., Makkee M., Moulijn J. A, *J. Catal.*, **177**, 29, 1998.
88. Mori T., Morikawa Y., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130C**, 1985,2000.
89. Kulkarni P.P., Deshmukh S.S., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L., *Catal.Lett.*, **61**, 161, 1999.
90. Urbano F.J., Marinas J.M., *J. Mol. Catal. A*, **173**, 329, 2001.
91. Berndt H., Bozogr-Zadeh H., Kemnitz E., Nickkho-Amiry M., Pohl M., Skapin T., Winfield J.M., *J. Mater. Chem.*, **12**, 3499, 2002.
92. Karpiński Z., d'Itri J.L, *Catal. Lett.*, **77**, 135, 2001.
93. Early K., Kovalchuk V.I., Lonyi F., Deshmukh S., d'Itri J.L., *J.Catal.*, **182**, 219,1999.
94. Morato A., Alonso C., Medina F., Cesteros Y., Salagre P., Sueiras J.E., Tichit D., Coq B., *Appl. Catal. B.*, **32**, 167, 2001.
95. Malinowski A., Juszczyk W., Pielaszek J., Bonarowska M., Wojciechowska M., Karpiński Z., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130C**, 1991, 2000.
96. Malinowski A., Juszczyk W., Pielaszek J., Bonarowska M., Karpiński Z., Wojciechowska M., *Chem. Commun. 685*. Cambridge 1998.
97. Öcal M., Maciejewski M., Baiker A., *Appl. Catal. B*, **21**, 279,1999.
98. van de Sandt E.J.A.X., Wiersma A., Makee M., van Bekkum H., Moulijn J.A., *Appl. Catal. A,* **173**, 161, 1998.

99. Ahn B.S., Lee S.C., Moon D.J., Lee B.G., *J. Mol. Catal. A*, **106**, 83, 1996.
100. Coq B., Figuéras F., Hub S., Tournigant D., *J. Phys. Chem.*, **99**, 11159, 1995.
101. Coq B., Cognion J.M., Figuéras F., Tournigant D., *J. Catal.*, **141**, 21, 1993.
102. Feist M.M., Murwani I.K., Kemnitz E., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **72**, 75, 2003.
103. van de Sandt E.J.A.X., Wiersma A., Makee M., van Bekkum H.,Moulijn J.A., *Catal. Today*, **35**, 163,1997.
104. Karpiński Z., d'Itri J.L., *Pol. J. Chem.*, **74**, 1421, 2000.
105. Wiersma A., van de Sandt E.J.A.X, Makee M., Luteijn C.P., van Bekkum H., Moulijn J.A, *Catal. Today*, **27**, 257, 1996.
106. Ahn B.S., Jeon S.G., Lee H., Park K.Y., Shul Y.G., *Appl. Catal. A*, **193**,87, 2000.
107. Makee M., Wiersma A., van de Sandt E.J.A.X, van Bekkum H.,Moulijn J.A., *Catal. Today*, **55**, 125, 2000.
108. Thompson C.D., Rioux R.M., Chen N., Ribeiro F.H., *J. Phys. Chem.B.*, **104**, 3067, 2000.
109. Malinowski A., *Pol. J. Chem.*, **76**, 1461, 2002.
110. Malinowski A., Juszczyk W., Bonarowska M., Pielaszek J., Karpiński Z., *J. Catal.*,**177**, 153, 1998.
111. Coq B., Hub S., Figuéras F.F., Tournigant D., *Appl. Catal. A*, **101**, 41, 1993.
112. Deshmukh S., d'Itri J.L., *Catal. Today*, **40**, 377, 1998.
113. Chiu W.-Y., Chiang C.-M., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8736, 2003.
114. Solimosi F., Raskó J. *J. Catal.*, **155**, 74, 1995.
115. Chen N., Rioux R.M., Ribeiro F.H., *J. Catal.*, **211**, 192, 2002.
116. Anderson J.R., *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press,London, 1975.
117. van de Sandt E.J.A.X., Wiersma A., Makkee M., van Bekkum H., Moulijn J.A., *Appl. Catal. A*, **155**, 59, 1997.
118. Morato A., Alonso C., Medina F., Salangre P., Sueiras J.E.,Terrado R., Giralt A., *Appl. Catal. B*, **23**, 175, 1999.
119. Chakraborty D., Kulkarni P.P., Kovalchuk V.I., d'Itri, J.L., *Catal.Today*, **88**, 169, 2004.
120. Paul A., Bent B.E., *J. Catal.,* **147**, 264,1994.
121. Zheng C., Apeloig Y., Hoffman R., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 749, 1988.
122. Maitlis P.M., Quyoum R., Long H.C., Turner M.L., *Appl. Catal. A,* **186**, 363, 1999.
123. Yang M.X., Sarkar S., Bent B.E., Bare S.R., Holbrook M.T., *Langmuir,* **13**, 229, 1997.
124. Kulkarni P.P., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L., *Appl. Catal. B*, **36**, 299, 2002.
125. ChoiH.C., Choi S.H., Lee J.S., Lee K.H., Kim Y.G., *J. Catal.*, **166**, 284, 1997.
126. Bonarowska M., Rozprawa doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 2004
127. Anderson J.R., Boudart M., *Catalysis – science and technology*, Akademie-Verlag, Berlin, 1985.
128. Boudart M., Hwang, H.S., *J.Catal.*, **39**, 44, 1975.
129. Lewis F.A., *Platinum Met. Rev.*, **26**, 121, 1982.
130. Anderson J.R., *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, New York, 1975.
131. Scholten J.J.F., Pijpers A.P., Hustings A.M.L., *Catal Rev.-Sci. Eng.*, **27**, 155, 1985.
132. Ichikawa S., Poppa H., Boudart M., *J. Catal.*, **91**, 1, 1985.
133. Anderson J.R., Pratt K.C., *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, rozdział 1, Academic Press Australia, 1985
134. Bojarski Z. Łągiewka, E., *Rentgenowska Analiza Strukturalna.* Skrypt Uniwersytetu Śląskiego nr 510. Wyd. Uniwersytet Śląski, Katowice 1995
135. Cygański A., *Metody Spektroskopowe w Chemii Analitycznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002
136. Niemantsverdriet J.W., *Spectroscopy in Catalysis*, VCH Verlag, Weinheim, 1993, rozdział 3.
137. Juszczyk W. Rozprawa doktorska, IChF PAN, Warszawa, 1994.
138. Łomot D., Rozprawa doktorska, IChF PAN, Warszawa, 1997.
139. *Binary Alloys Phase Diagrams* pod redakcją T.B. Massalskiego, American Society for Metals, vol. 2, Ohio, 1986.
140. Stuckless J.T, Al.-Sarraf N., Wartnaby C., King D.A., *J.Chem.Phys.*, **99**, 2202, 1993.
141. Znak L., Stołecki K., Zieliński J., *Catal. Today*, **101**,65,2005.
142. Smith J.S., Thrower P.A., Vannice V.A., *J.Catal.*, **68**,,270,,1981.
143. Frankel K.A., Jang B.W.-L., Spivey J.J. and Roberts G.W., *Appl. Catal. A*, **205**, 263, 2001.
144. Frankel K.A., Jang B.W.-L., Roberts G.W. and Spivey J.J., *Appl. Catal. A.*, **209**, 401, 2001.
145. Juszczyk W. and Karpiński Z., *J. Catal.*, **117**, 519, 1989.
146. Juszczyk W., Karpiński Z., Pielaszek J., Sobczak J.W. *New J. Chem.*, **17**, 573, 1993.
147. Juszczyk W., Łomot D., Pielaszek J. and Karpiński Z., *Catal. Lett.*, **78**, 95, 2002.
148. Łomot D., *Polish J. Chem.,* **72**, 2598, 1998.
149. Heinrichs B., Schoebrechts J.-P. and Pirard J.-P., *Stud. Surf. Sci. Catal.,* **130**, 2015, 2000.

150. Sun D.-H., Bent B.E., Wright A.P., Naasz B.M., *J.Mol.Catal. A:Chemical*, **131**, 169, 1998.
151. Acker J., Bohmhammel K., *J.Organomet.Chem.*, **686**,151,2003.
152. Acker J., Bohmhammel K., *J.Phys.Chem.B*, **106**, 5105, 2002.
153. Bonarowska M., Pielaszek J., Juszczyk W., and Karpiński Z., *J. Catal.*, **195**, 304, 2000.
154. Nag N.K., *Phys J.. Chem. B*, **105** 5945, 2001.
155. Mc Vicker G.B., Kim C.J., Eggert J.J., *J. Catal*, **80**, 315, 1983.
156. Erley W., *Surf. Sci.*, **94**, 281, 1980.
157. Erley W., *Surf. Sci.*, **114**, 47, 1982.
158. Kapteijn F., Moulijn J.A., van Santen R.A., P. van Leeuwen W. N. M. *Catalysis, An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1993, Ch. 3, p. 83.
159. Cioslowski J., Liu G., Moncrieff D., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11452, 1997.
160. Reul R.C., Bartholomew C.H., *J. Catal.*, **85**, 63, 1984.
161. Paryjczak T., Rynkowski J., Karski S., *J. Chromatogr.*, **188**, 254, 1980.
162. Mishakov I.V., Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Pakhomov N.A., *Kinet. Catal.*, **42**, 543, 2001.
163. Lambert S., Heinrichs B., Brasseur A., Rulmont A., Pirard J.-P., *Appl.Catal. A*, **270**, 201, 2004.
164. Ponec V., Bond G.C., *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
165. Bouwman R., Lippits G.J.M., Sachtler W.M.H., *J.Catal.*, **25**, 350, 1972.
166. Li M., Shen J., *Therm.Acta*, **379**, 45, 1994.
167. Nosova L.V., Zaikovskii V.I., Kalinkin A.V., Talzi E.P., Paukshtis E.A., Ryndin Y.A., *Kinet. Catal.*, **36**, 328, 1995.
168. Bloxham L.H., Haq S., Yugnet Y., Bertolini J.C., Ravel R., *J. Catal.*, **227**, 33, 2004.
169. Barbosa L.A.M.M., Loffreda D., Sautet P., *Langmuir*, **18**, 2625, 2002.
170. Jugnet Y., Bertolini J.C., Barbosa L.A.M.M., Sautet P., *Surf.Sci.*, **505**, 153, 2002.
171. Barbosa L.A.M.M., Sautet P., *J.Catal.*, **207**,127,2002.
172. Sinfelt J.H., *Bimetallic Catalysts—Discoveries, Concepts, and Applications*,Wiley, New York, 1983.
173. Campbell C.T., in: Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 2, Wiley/VCH, Weinheim,1997, p. 814.
174. Buonomo F., Sanfilippo D., Trifiro P., in: Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 5,Wiley/VCH, Weinheim, 1997, p. 2140.
175. Simagina V., Likholobov V., Bergeret G., Gimenez M. T., Renouprez A., *Appl. Catal. B*, **40**, 293, 2003.
176. Barton J. C., Green J. A. S., Lewis F. A., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 960, 1966.
177. Sakamoto Y., Matsuo T., Sakai H., Flanagan T. B., *Physik Z.. Chem. N. F.*, **162**, 83 1989.
178. Bradford M. C. J., Vannice M. A., *Appl. Catal. A*, **142**, 73, 1996.
179. Helfensteyn S., Luyten J., Feyaerts L., Creemers C., *Appl. Surf. Sci.* **844**, 212, 2003.
180. Hoang-Van C., Kachaya Y., Teichner S. J., Arnaud Y., Dalmon J. A., *Appl. Catal. A.*, **46**, 281, 1989.
181. Poncelet G., Centeno M. A., Molina R., *Appl. Catal. A. General*, **288**, 232, 2005.
182. Bjorklund R. B., Burwell R. L., Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 383, 1979.
183. Coenen J. W. E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **3**, 89, 1979.
184. Richardson J. T., Turk B., Lei M., Foster K., Twiggs M. V., *Appl. Catal. A: General*, **83**, 87, 1992.
185. Richardson J. T., Lei M., Turk B., Foster K., Twiggs M. V., *Appl. Catal. A: General*, **110**, 217, 1994.
186. Gandia L.M., Montes M., *J. Catal.*, **145**, 276, 1994.
187. Silva I. F., McKee D. W., Lobo L. S., *J. Catal.*, **170**, 54, 1997.
188. ShaikhutdinovSh. K., Avdeeva L. B., Novgorodov B. N., Zaikovskii V. I., Kochubey D. I., *Catal. Lett.*, **47**, 35, 1997.
189. Yori J. C., Parera J. M., *Appl. Catal. A*, **129**, 83, 1995.
190. Bell T. N., Kirszensztejn P., Czajka B., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **56**, 221, 1995.
191. Bell T. N., Kirszensztejn P., Czajka B., *Catal. Lett.*, **30**, 30, 1995.
192. Golubina E. V., Lokteva E. S., Lunin V. V., Turakulova A. O., Simagina V. I., Stoyanova I. V., *Appl. Catal. A General*, **241**, 123, 2003.
193. Wu W., Xu J., *Catal. Commun.*, **5**, 591, 2004.
194. Lambert R., Jaeger N., Schulz-Ekloff G., *Surf. Sci.*, **197**, 402, 1988.
195. Legawiec-Jarzyna M., Śrębowata A., Juszczyk W., Karpiński Z., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **224**, 171, 2004.
196. Legawiec-Jarzyna M., Śrębowata A., Juszczyk W., Karpiński Z., *Appl. Catal. A: General*, **271**, 61, 2004.
197. Choi Y. H., Lee W. Y., *Mol J. Catal. A* **174**, 193, 2001.
198. Bououdina M., Grant D., Walker G., *Carbon*, **43**, 1286, 2005.
199. Chesnokov V. V., Zaikovskii V. I., Buyanov R. A., *Mol J.. Catal. A: Chemical*, **158**, 267, 2000.
200. Nakano H., Ogawa J., Nakamura J., *Surf. Sci.*, **514**, 256, 2002.
201. Ko E. I., Madix R. J., *Appl. Surf. Sci.*, **3**, 236, 1979.

202. Morato A., Alonso C., Medina F., Salagre P., Sueiras J.E., Terrado R., Giralt A., *Appl. Catal. B*, **23**, 175, 1999.
203. Morato A., Alonso C., Medina F., Garreta J. L., Sueiras J. E., Cesteras Y., Salagre P., Tichit D., Coq B., *Catal. Lett.*, **77**, 14, 2001.
204. Johansson L.I., *Surf. Sci. Rep.*, **21**, 177, 1995.
205. Shekhar S.Ch., Murthy J.K., Rao P.K., Rama Rao K.S., *Appl. Catal. A. General,* **271**, 95, 2004.

8. Dorobek naukowy autorki:

Publikacje:

1. M. Legawiec-Jarzyna, A. Śrębowata and Z. Karpiński, „Hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane (CFC-12) over Pd/Al_2O_3 and $Pd\text{-}Au/Al_2O_3$ catalysts", React. Kinet. Catal. Lett., 79, 157-163 (2003).

2. A. Śrębowata, W. Juszczyk and Z. Karpiński, „Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane over differently reduced Pd/SiO_2 catalysts", Polish J. Chem., 77, 1841-1848 (2003).

3. M. Legawiec-Jarzyna, A. Śrębowata, W. Juszczyk and Z. Karpiński, „Hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane (CFC-12) on $Pd\text{-}Pt/Al_2O_3$ catalysts", Catal. Today, 88, 93-101 (2004).

4. M. Legawiec-Jarzyna, A. Śrębowata, W. Juszczyk and Z. Karpiński, „Hydrodechlorination over $Pd\text{-}Pt/Al_2O_3$ catalysts. A comparative study of chlorine removal from dichlorodifluoromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane", Appl. Catal. A: General, 271, 61-68 (2004).

5. M. Legawiec-Jarzyna, A. Śrębowata, W. Juszczyk and Z. Karpiński, „Hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane over Pt/Al_2O_3 catalysts", J. Mol. Catal. A: Chemical, 224, 171-177 (2004).

6. A. Śrębowata, M. Legawiec-Jarzyna, W. Juszczyk and Z. Karpiński, „Catalytic hydrodechlorination of organic compounds", Annals Pol. Chem. Soc. 3, 507-510 (2004).

7. A. Śrębowata, W. Juszczyk and Z. Karpiński, „Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on modified palladium catalysts", Polish J. Environ. Studies 13,_Supplement V, 103, 103-106, (2004)

8. A. Śrębowata, W. Juszczyk and Z. Karpiński, „Catalytic removal of chlorine from 1,2-dichloroethane", Polish_J. Environ. Studies 14, Supplement IV, 9, 1-4 (2005)

9. M. Legawiec-Jarzyna, A. Śrębowata, W. Juszczyk and Z. Karpiński, „Hydrodechlorination of chloroalkanes on supported platinum catalysts", React. Kinet. Catal. Lett., 87, 291-163 (2006).

10. A. Śrębowata, W. Juszczyk, Z Kaszkur, J. Sobczak, L. Kępiński and Z. Karpiński, „Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane and dichlorodifluoromethane over Ni/C catalysts. The effect of catalyst carbiding.", J.Catal (wysłane do redakcji)

11. A. Śrębowata, W. Juszczyk, Z Kaszkur and Z. Karpiński, „ Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on active carbon supported palladium-nickel catalysts", Catal. Today (wysłane do redakcji)

Wykaz konferencji z prezentacją prac autorki:

M. Legawiec- Jarzyna, A.Śrębowata, W.Juszczyk, Z. Karpiński
„Hydroodchlorowanie dichlorodifluorometanu (CFC-12) na katalizatorach Pd-Pt/Al_2O_3."
XXXV Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 2003*(plakat).*

M. Legawiec- Jarzyna, A.Śrębowata, W.Juszczyk, Z. Karpiński
„Reakcje hydroodchlorowania na katalizatorach Pd-Pt/Al_2O_3".
XXXVI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 2004*(plakat).*

A.Śrębowata, M. Legawiec-Jarzyna, W.Juszczyk, Z. Karpiński
„Synergistic effects in selective hydrodechlorination on bimetallic catalysts".
XIII Światowy Kongres Katalizy, Paryż, Francja 2004

A.Śrębowata, W. Juszczyk, Z. Karpiński
„Hydroodchlorowanie 1,2-dichloroetanu w obecności modyfikowanych katalizatorów zawierających pallad"
IX Międzynarodowe Seminarium Katalityczne DENOX, Lublin, 2004*(plakat).*

A.Śrębowata, W. Juszczyk., Z. Karpiński
„Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on modified palladium catalysts".
XXXVII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 2005 *(plakat).*

A.Śrębowata, W. Juszczyk., Z. Karpiński.
„Catalytic removal of chlorine from 1,2-dichloroethane".
2[nd] International School-conference on Catalysis for Young Scientists, Novosibirsk-Altai, Rosja, 2005 *(plakat).*

A.Śrębowata, W. Juszczyk., Z. Karpiński.
„Catalytic removal of chlorine from 1,2-dichloroethane".
Catalysis and Adsorption in Fuels Processing and Environmental Protection,
Kudowa Zdrój, 2005 *(plakat).*

A.Śrębowata, W. Juszczyk., Z. Karpiński
Hydrodechlorination of 1,2 - dichloroethane over carbon - supported nickel catalysts
XXXVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 2006 *(plakat).*